



UNIVERSITE MOHAMMED V – AGDAL

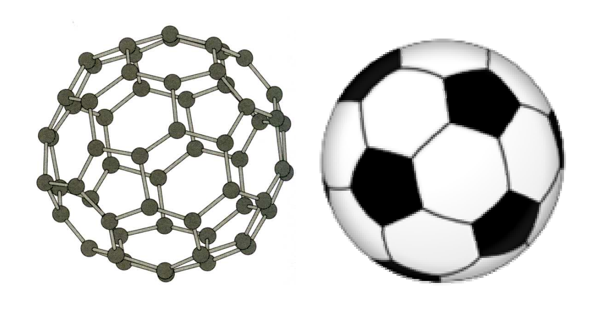
FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE CHIMIE

FILIERE: Sciences de la Matière Chimie (SMC3)

MODULE: Chimie Minérale I

Cristallochimie I

Pr. N. EL Jouhari



Année universitaire 2010-2011

Sommaire

Chapitre I

L'ETAT SOLIDE CRISTALLIN

La matière peut exister sous trois états : L'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La forme sous la quelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions).

Les liquides et les gaz sont des fluides, déformables sous l'action de forces très faibles, ils prennent la forme du récipient qui les contient.

Les solides ont une forme propre, leur déformation exige des forces importantes. Les solides peuvent exister sous deux états différents :

- l'état désordonné caractérisé par une structure non ordonnée c'est le cas des systèmes amorphes, par exemple les verres.

- l'état ordonné caractérisé par une structure ordonnée correspond aux solides cristallins.

Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif.

I-1-Classification des solides cristallins

Il existe deux types de solides cristallisés: les cristaux moléculaires et les cristaux macromoléculaires

Les cristaux moléculaires sont formés par des empilements réguliers de molécules; c'est le cas par exemple du diode I_2, du dioxyde de carbone CO_2, de l'eau H_2O…..

Dans les cristaux macromoléculaires, la notion de molécule en tant qu'entité chimique indépendante est remplacée par le cristal qui constitue ainsi une molécule.

On classe parmi les cristaux macromoléculaires:

- les cristaux métalliques (Na, Fe, Cu …).
- les cristaux ioniques (NaCl, CsCl, CaF_2 …).
- les cristaux covalents (carbone à l'état graphite et diamant, Si, Ge …).

I-2-Propriétés physiques

Les propriétés physiques sont différentes suivant la nature des cristaux.

a- <u>Température de fusion</u>

Les cristaux moléculaires ont des températures de fusion basses, en général inférieures à 0°C. Les cristaux métalliques présentent une gamme assez étendue de températures de fusion. Par contre les cristaux ioniques et les cristaux covalents ont des températures de fusion très élevées.

Tableau I-1-Températures de fusion de quelques solides cristallins (en °C)

Solides moléculaires		Solides métalliques		Solides ioniques		Solides covalents	
He	-272.2	Na	97.8	NaCl	801	C (diamant)	< 3550
Cl_2	-101	Zn	419.6	CaO	2580	C (graphite)	3670 (sublimation)
CO_2	-56.6	Cu	1083	$CuCl_2$	620	Si	1410
H_2O	0	Fe	1535	ZnS	1020	SiO_2 (quartz)	1610

b- conductibilité électrique

Les cristaux métalliques sont de bons conducteurs de l'électricité.
Les cristaux ioniques et moléculaires sont des isolants, bien que à l'état fondu les composés ioniques sont des conducteurs.
Les cristaux covalents peuvent être des isolants (diamant), des semi-conducteurs (Si, Ge) ou des conducteurs unidirectionnels (graphite).

c- Propriétés optiques

Les métaux ont un pouvoir réflecteur élevé. Les autres composés sont, en général, transparents.

I-3- Nature des cristaux et classification périodique

Parmi les non-métaux C, Si, Ge, P, As, Sb, Se, Te conduisent à des cristaux covalents. Les autres corps simples (H_2, dihalogènes, gaz rares…) cristallisent sous forme de cristaux moléculaires.

Pour les corps composés, si la différence d'électronégativité entre les éléments est importante, il y aura formation de cristaux ioniques. Par contre si la différence d'électronégativité est faible, les cristaux seront covalents ou moléculaires.

Tableau I-2- Type des cristaux des non métaux

H						He m
	B M	C M	N m	O m	F m	Ne m
		Si M	P m, M	S m, M	Cl m	A m
		Ge M	As m, M	Se m, M	Br m	Kr m
			Sb m, M	Te M	I m	Xe m

m: cristaux moléculaires
M: cristaux macromoléculaires

Tableau I-3- Types cristallins de quelques composés

NaCl ionique	$AlCl_3$ (M)	$SiCl_4$ (m)	CCl_4 (m)	
H_2O (m)	Li_2O ionique	CO_2 (m)	SO_2 (m)	SiO_2 (M)

I-4- Notions de cristallographie

Un solide cristallin est constitué par un grand nombre de particules (ions, atomes, molécules) situés en des points précis de l'espace.

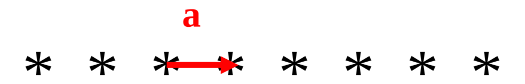
a- Définitions

* Le réseau cristallin

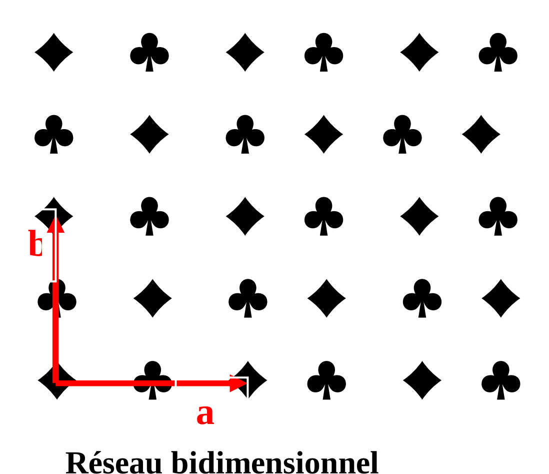
Un réseau périodique est constitué par un ensemble de motifs identiques disposés de façon périodique dans une direction (réseau monodimensionnel) un plan (réseau bidimensionnel) ou un espace (tridimensionnel).

Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace.

Exemples de réseaux



Réseau monodimensionnel



Réseau bidimensionnel

Réseau tridimensionnel cristal de NaCl

* Les nœuds d'un réseau

Les points du réseau où se trouvent les particules sont appelés nœuds du réseau. Ils se déduisent les uns des autres par une translation de vecteur: u a + v b + w c, avec u, v, w des entiers et a, b, c, des vecteurs non coplanaires choisis de façon à avoir le plus petit module.

Pr. N. EL JOUHARI
UNIVERSITE MOHAMMED V–AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE

* La maille cristalline

On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble.

La maille est généralement un parallélépipède, définie par les trois longueurs a, b, c et par les trois angles α, β, γ. a, b et c constituent les paramètres de la maille.

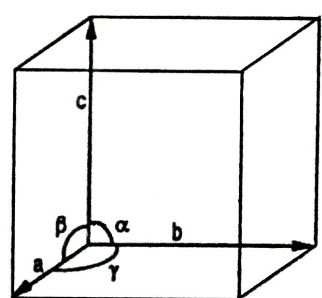


Figure I-1 : Schéma d'une maille cristalline

Une maille est dite simple si elle contient un seul nœud.
Une maille est dite multiple si elle contient plusieurs nœuds.
La plus petite maille cristalline permettant de décrire tout le cristal est appelée maille élémentaire.

* Le motif ou groupement formulaire

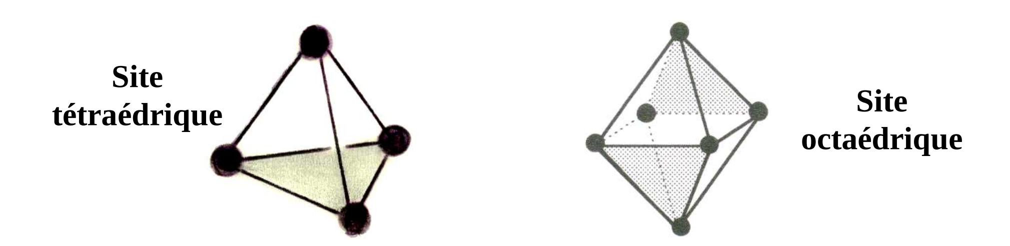
Le motif est l'entité chimique de base constituant le cristal: c'est l'atome, la molécule ou les groupements ioniques occupant les nœuds du réseau cristallin.

* La coordinence

La coordinence ou nombre de coordination d'une particule donnée représente le nombre de particules les plus proches environnant cette particule.

* Les sites cristallographiques

Les sites cristallographiques correspondent à des vides interstitiels entre les atomes. Les plus fréquents sont les sites tétraédriques délimités par 4 atomes et les sites octaédriques délimités par 6 atomes.



* La multiplicité

La multiplicité m, n ou z d'une maille cristalline représente le nombre de motifs (ou groupements formulaires) appartenant à cette maille.

* La compacité

La compacité représente le rapport du volume occupé par les n particules appartenant à la maille au volume total de la maille. Si on assimile les particules à des sphères de même rayon r la compacité C peut être calculée par la relation:

$$C = \frac{z \; 4/3 \, \pi \, r^3}{v_{maille}} \quad \text{avec} \quad v_{maille} = \vec{a} \, (\vec{b} \wedge \vec{c})$$

On utilise aussi le taux de compacité défini par: $\tau = 100C$

***** La Masse volumique **ρ** et la densité **d** d'un solide

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{\text{masse du solide}}{\text{Son volume}} \; \textbf{(en g/cm}^3\textbf{)}$$

Si on se réfère à une maille: $\boldsymbol{\rho} = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}}$

masse de la maille **=** z x masse du motif = z x Masse molaire du motif /*N*

D'où $\rho = \frac{z \, M_{motif}}{N \, v_{maille}}$

z = nombre de motifs par maille
M_{motif} = masse molaire du motif
N = nombre d'Avogadro
v_{maille} = volume de la maille

d = $\frac{\text{masse d'un certain volume du solide}}{\text{masse du même volume d'eau}}$ **(sans unités)**

Pour les solides: ρ **(en g/cm^3)** = d **(sans unités)**

La densité d est une donnée important dans l'étude des structures cristallines. d est calculée à partir des résultats de l'analyse par diffraction RX. d peut également être mesurée expérimentalement. La comparaison des 2 valeurs permet de confirmer la structure obtenue.

* <u>L'allotropie</u>

Un corps cristallin peut se présenter sous une, deux ou plusieurs formes correspondant à des arrangements différents des atomes molécules ou ions dans la maille. Ces différentes formes cristallines sont dites variétés allotropiques. C'est le cas par exemple pour le diamant et le graphite qui sont deux formes ou variétés allotropiques du carbone. Le phénomène d'allotropie correspond à un changement de structure cristalline sous l'effet de la température.

* <u>Les systèmes cristallins</u>

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs a, b, c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α,β, γ que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. L'origine des axes est prise sur un nœud du réseau.

Selon la symétrie de la maille cristalline Il existe sept systèmes cristallins de base définis par:

Tableau IV- Les 7 systèmes cristallins

Système	Longueurs des vecteurs directeurs des axes	Angles entre les axes
Cubique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
Quadratique ou tétragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
Orthorhombique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$
Monoclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90°$ $\beta\neq 90°$
Triclinique	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$
Rhomboédrique	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$

Plusieurs types de mailles élémentaires peuvent correspondre à un même système cristallin. Le système cubique par exemple, donne naissance à trois réseaux: cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées.

Selon le mode de réseau, les 7 systèmes cristallins précédents donnent naissance à 14 réseaux de Bravais.

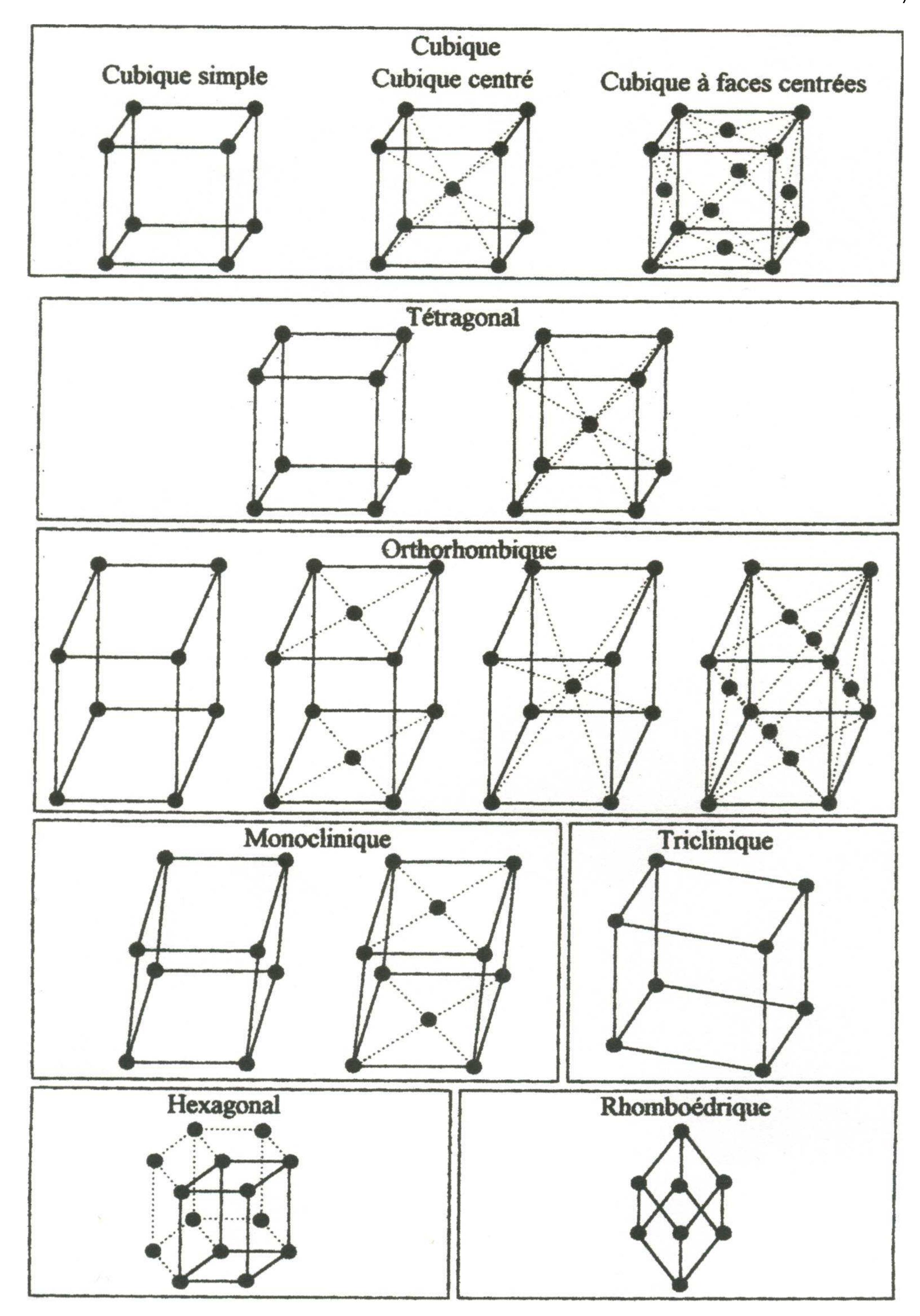


Figure I-2 : Les 14 réseaux de Bravais

* Les coordonnées réduites

Soient a, b et c les vecteurs de base de la maille élémentaire décrivant un réseau cristallin.

Soient (XYZ) les coordonnées géométriques des nœuds du réseau.

Le réseau cristallin étant périodique dans les trois directions de référence, les positions de tous les atomes de la maille de coordonnées géométriques (XYZ) sont représentées par les coordonnées réduites **(x y z)** tels que: **$0 \leq x < 1$; $0 \leq y < 1$** et **$0 \leq z < 1$.**

Les positions correspondant à **x=1; y=1 et/ou z=1** se déduisent des premières par les translations du réseau.

Exemple: cas d'une maile simple

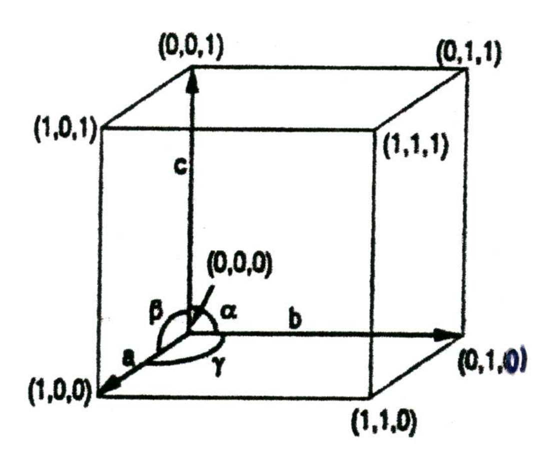


Figure I-3: Nœuds équivalents d'une maille simple

Les coordonnées géométriques des atomes occupant les 8 sommets d'une maille simple sont: (X Y Z) = (000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111)

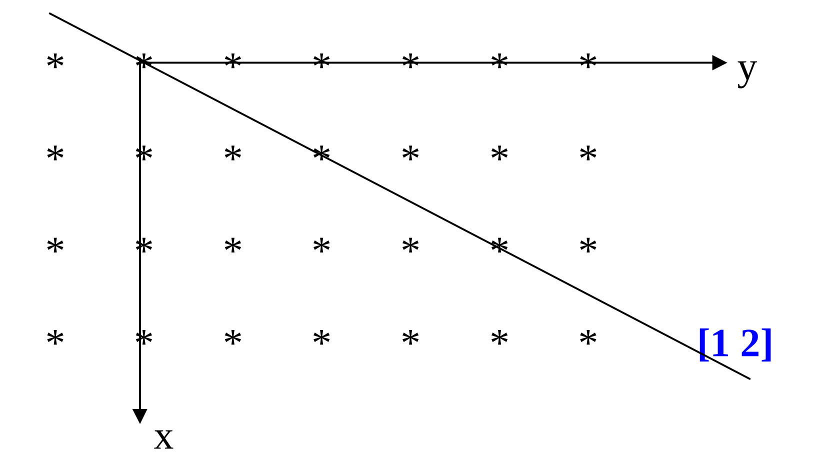
Les 8 sommets sont équivalents car ils se déduisent les uns des autres par des translations de a selon x, b selon y et/ou c selon z: les positions correspondantes sont représentées par les coordonnées (000) du noeud origine des axes de référence.

* Rangée

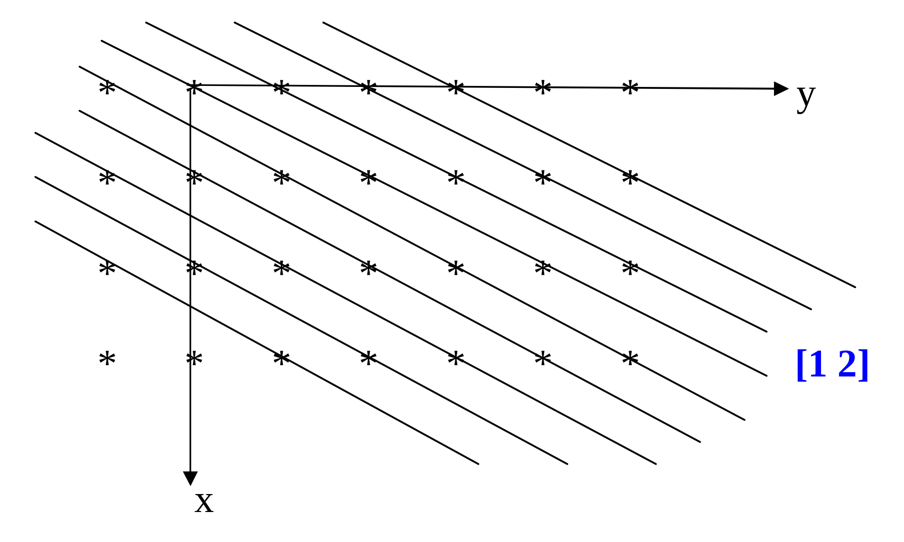
Dans un réseau bidimensionnel, une rangée [u v] est une droite qui passe par l'origine et le nœud de coordonnées (u v). Les indices u, v sont premiers entre eux.

Exemple:

La rangée [1 2] est la droite qui passe par l'origine et le nœud (1 2).

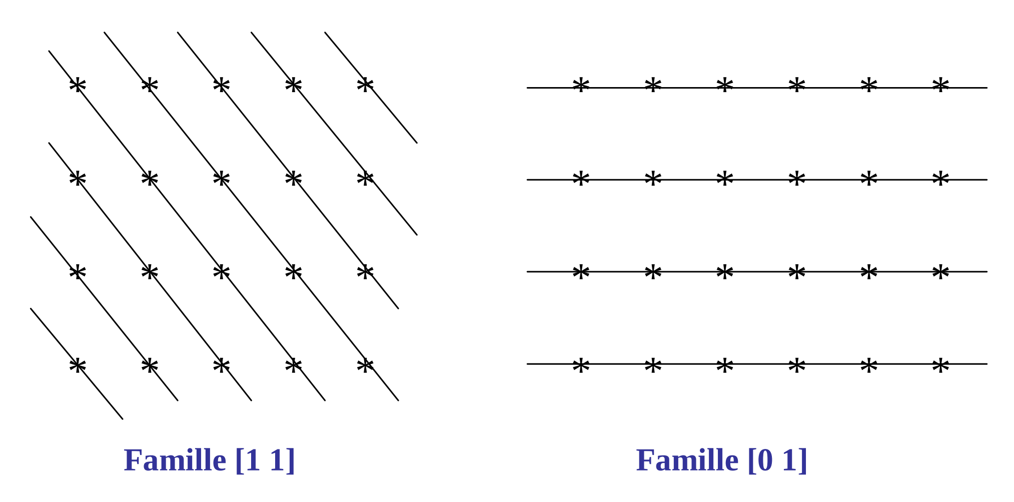


Par chaque nœud du réseau passe une droite parallèle à la rangée [1 2].



L'ensemble de toutes ces droites parallèles et équidistantes constitue la famille de rangées [1 2].

Le réseau peut donc être décomposé en un faixeau de rangées parallèles et régulièrement disposées.



Famille [1 1] **Famille [0 1]**

Figure I-4: Deux autres familles de rangées du même réseau

De la même façon, dans un réseau tridimensionnel, en particulier un réseau cristallin, on appelle rangée [u v w] toute droite passant par l'origine et le nœud de coordonnées (u v w). Les indices u, v, w sont premiers entre eux.

Par chaque nœud du réseau cristallin passe une droite parallèle à la rangée définie. Le réseau cristallin peut donc être décomposé en un faixeau de rangées parallèles et régulièrement disposées.

Il y a un très grand nombre de façons de regrouper les nœuds du réseau cristallin en rangées.

* Plans réticulaires

Les nœuds d'un réseau peuvent être repartis sur des plans appelés plans réticulaires.

Par suite de la périodicité du réseau, il existe une infinité de plans identiques parallèles et équidistants. Ces plans constituent une famille de plans réticulaires.

Un plan réticulaire est désigné par les indices de Miller (h k l). h, k et l sont des entiers positifs, négatifs ou nuls.

Les indices de Miller (h k l) sont tels que le plan correspondant coupe les arêtes: a en a/h, b en b/k et c en c/l.

Le $n^{ième}$ plan de la famille de plans réticulaires (h k l) coupe les axes ox, oy et oz dirigés par les vecteurs a, b et c respectivement comme suit: ox en na/h, oy en nb/k et oz en nc/l.

La distance qui sépare deux plans successifs d'une même famille de plans réticulaires (h k l) est appelée distance interréticulaire et notée d_{hkl}.

Il y a un très grand nombre de façons de regrouper les nœuds du réseau cristallin en plans réticulaires.

Exemple

Représenter les trois premiers plans de la famille de plans réticulaires (1 3 2) dans un réseau caractérisé par une maille élémentaire orthorombique ($a \neq b \neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90°$).

Pour représenter un plan nous avons besoin de 3 points:

Le plan réticulaire (1 3 2) d'ordre 1 coupe: l'axe ox en a/1, l'axe oy en b/3, l'axe oz en c/2.

Le plan réticulaire (1 3 2) d'ordre 2 coupe: l'axe ox en 2a/1, l'axe oy en 2b/3 et l'axe oz en 2c/2.

Le plan réticulaire (1 3 2) d'ordre 3 coupe: l'axe ox en 3a/1, l'axe oy en 3b/3, l'axe oz en 3c/2.

Ainsi:

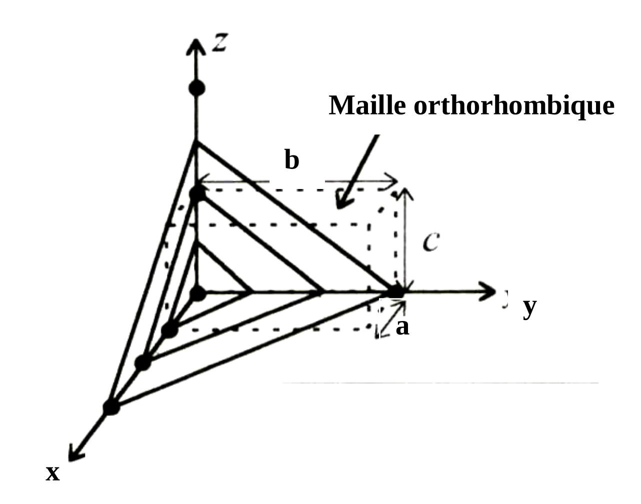
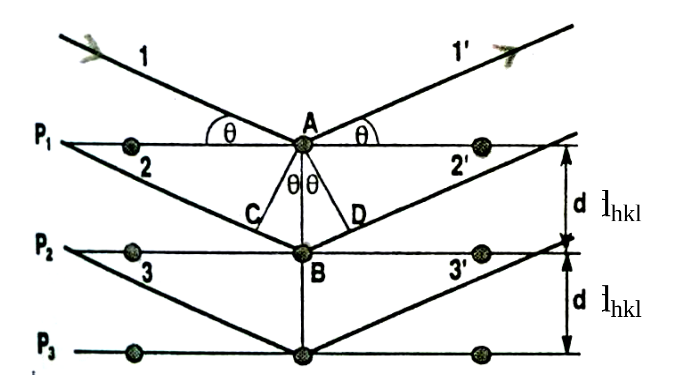


Figure I-5: Les trois premiers plans de la famille (1 3 2)

*<u>Détermination des structures cristallines par diffraction RX</u>

L'étude expérimentale de la structure des cristaux est basée sur la diffraction des rayons X par les particules du réseau cristallin. Lorsqu'un faixeau de rayons X monochromatique ($0.5Å \leq \lambda \leq 2.5Å$) est dirigé sur un cristal, on observe dans certaines directions un phénomène de diffraction.

Soit une famille de plans réticulaires (hkl):



Lorsqu'un faixeau de rayons X, tombe sur les deux plans parallèles d'atomes P_1 et P_2, séparés par une distance d_{hkl}, la différence de marche δ entre les rayons diffusés par deux atomes successifs est:

$$\delta = CB + BD = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2\, d_{hkl} \sin\theta$$

* <u>Condition de diffraction</u>

Il se produit des interférences constructives (maximum d'intensité diffractée) lorsque les deux rayons sont en phase cad $\delta = n\,\lambda$. Ce qui conduit à la relation de Bragg: $\mathbf{2d_{hkl} \sin\theta = n\,\lambda}$

θ est l'angle d'incidence et donc de diffraction.

n est un entier positif qui représente l'ordre de la diffraction. Dans la pratique les études de diffractions se limitent à l'ordre 1.

La mesure de l'intensité diffractée, en fonction de l'angle d'incidence θ apporte de précieux renseignement sur la structure cristalline de la matière. En effet le diagramme de diffraction RX présente un pic de diffraction chaque fois que la relation de Bragg et vérifiée. Ce qui permet de déterminer les distances d_{hkl} pour tous les plans réticulaires (hkl) du cristal

Les distances réticulaires et les intensités des raies de diffraction déduites du diagramme de diffraction RX permettent d'identifier et de localiser les atomes dans l'espace.

Pour la symétrie cubique le paramètre de la maille est calculé par la relation:

$$\frac{1}{(d_{hk})^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

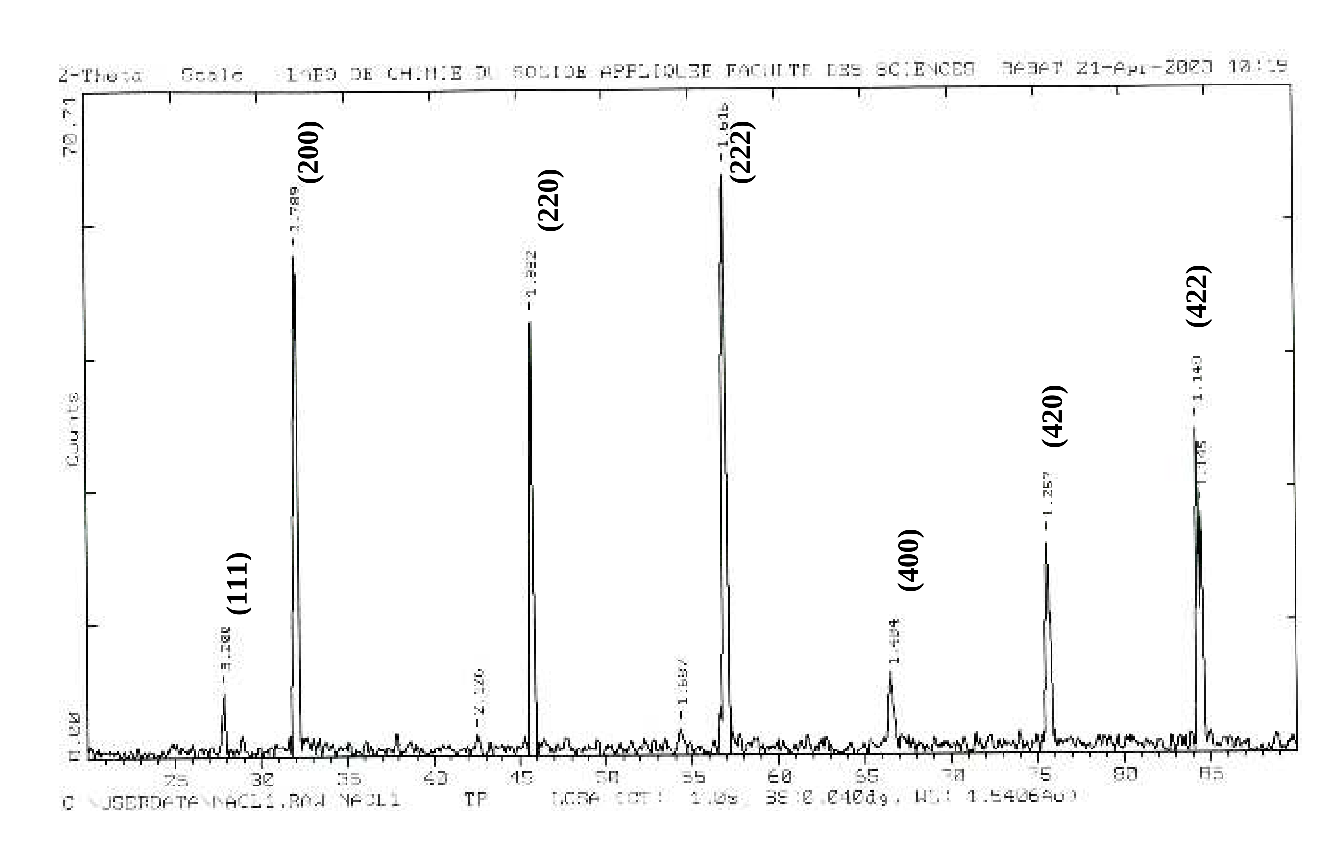


Figure I-6: Diagramme de diffraction RX de NaCl

Pr. N. EL JOUHARI
UNIVERSITE MOHAMMED V–AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE

Chapitre II

Les cristaux métalliques

II-1- La liaison métallique

Les métaux à l'état solide sont constitués de cristaux dans lesquels la cohésion est assurée par une liaison d'un type particulier appelée liaison métallique.

Dans un cristal métallique les électrons de valence des atomes sont délocalisés dans tout le cristal. Le métal peut être considéré comme un réseau régulier d'ions positifs assimilés à des sphères tangentes, baignant dans le nuage de leurs électrons de valence. L'ensemble reste constamment neutre.

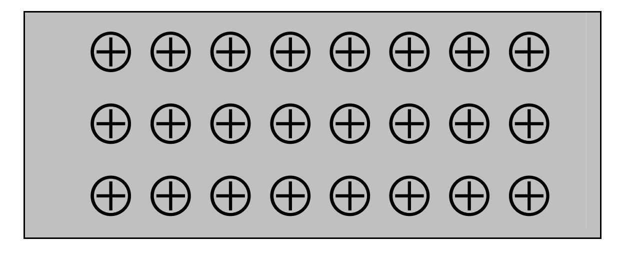


Figure II-1- Section plane d'un réseau cristallin d'un métal

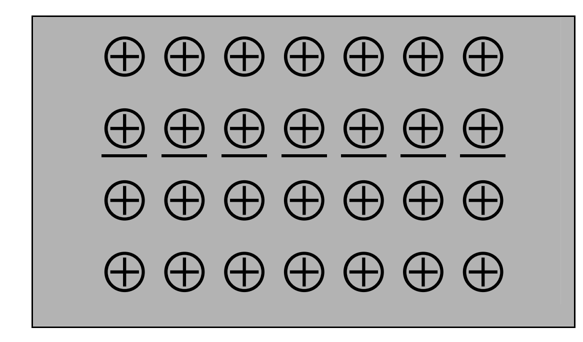
Ce modèle de liaison n'est pas dirigé; il permet d'interpréter un certain nombre de propriétés caractéristiques des métaux.

II-2- Propriétés physiques des métaux

a- Propriétés mécaniques

La liaison métallique est moins rigide que la liaison covalente; les métaux peuvent être déformés sous l'action de forces extérieures. En effet, la liaison métallique n'est pas orientée puisque les électrons qui l'assurent ne sont pas localisés; les forces de cohésion qui s'exercent dans toutes les directions permettent donc le glissement des différentes couches d'atomes les unes sur les autres (ductilité, malléabilité….).

Les propriétés mécaniques d'un métal (malléabilité et ductilité) s'interprètent par la facilité de déplacement du cristal métallique le long d'un plan du réseau.



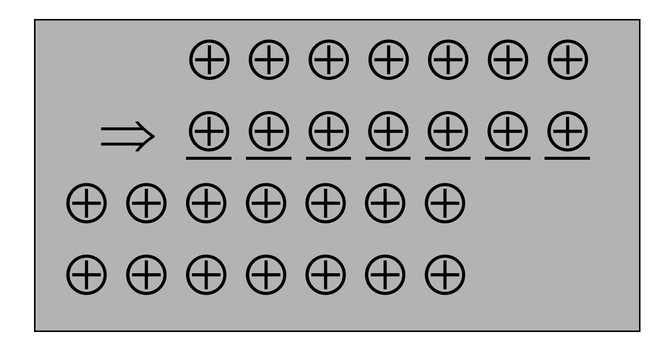
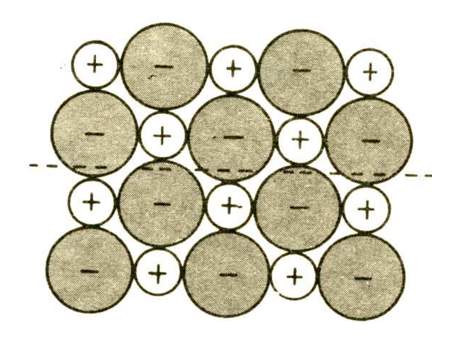


Figure II-2- Déformation d'un cristal métallique le long d'un plan, sans qu'il résulte de puissantes forces répulsives



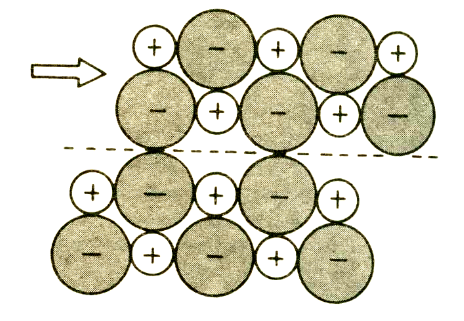


Figure II-3- Déformation d'un cristal ionique le long d'un plan, produisant de puissantes forces répulsives et une distorsion du réseau.

b- Propriétés thermiques

La grande conductibilité thermique des métaux est due au nuage électronique. Si le métal est chauffé en un point, l'agitation thermique des électrons se propage dans tout le métal provoquant ainsi une élévation de température des parties non chauffées.

c- Propriétés optiques

Les métaux sont de bons réflecteurs de la lumière. Les électrons libres sont excités par le champ électromagnétique du rayon lumineux incident; par désexcitation ils réémettent les radiations lumineuses sans perte d'énergie (Argent, mercure….). Parfois ils absorbent certaines radiations lumineuses visibles: le cuivre et l'or absorbent le bleu, il apparaissent alors jaunes.

d- Propriétés électriques

Les métaux sont d'excellents conducteurs de l'électricité. Une faible différence de potentiel provoque un courant d'électrons relativement important, ce qui entraîne un échauffement du métal.

II-3- Structures métalliques

La plupart des métaux présentent une structure cristalline qui permet de les assimiler à un assemblage compact ou semi-compact de sphères identiques. Il en résulte trois structures principales:

- cubique à faces centrées (assemblage compact)
- hexagonale compact (assemblage compact)
- cubique centrée (assemblage semi-compact)

II-3-1-Assemblages compacts

Les deux structures: cubique à faces centrées et hexagonale compacte correspondent à deux façons d'assembler dans l'espace des sphères de même rayon r de façon à occuper le minimum de place: le rapport du volume occupé par la matière au volume total ou compacité est alors maximal. On parle d'assemblages compacts.

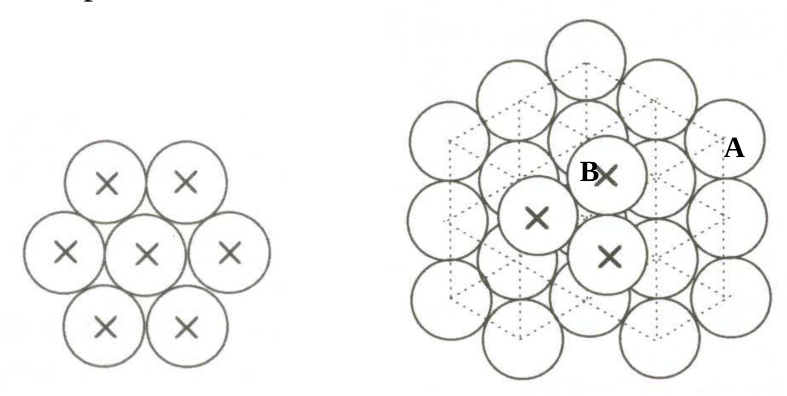


Figure II-4- Assemblage compact de sphères identiques

L'association la plus simple de sphères en contact dans un même plan montre que chaque sphère est en contact avec 6 voisines (figure II-4) et s'inscrit au centre d'un hexagone régulier de côté 2r.

A l'intérieur d'une même couche A, les centres des sphères occupent les nœuds d'un réseau constitué de triangles équilatéraux. Ces plans se superposent les uns aux autres de façon à occuper le plus faible volume (figure II-4):

Si l'on superpose à la première couche A une deuxième couche B de sphères identiques, chaque sphère du plan supérieur B repose sur trois sphères du plan inférieur A, de façon à obtenir le système le plus compact possible. Ces quatre sphères forment les sommets d'un tétraèdre régulier de côté 2r et délimitent une lacune appelée site tétraédrique. Réciproquement chaque sphère du plan inférieur est en contact avec trois sphères du plan supérieur.

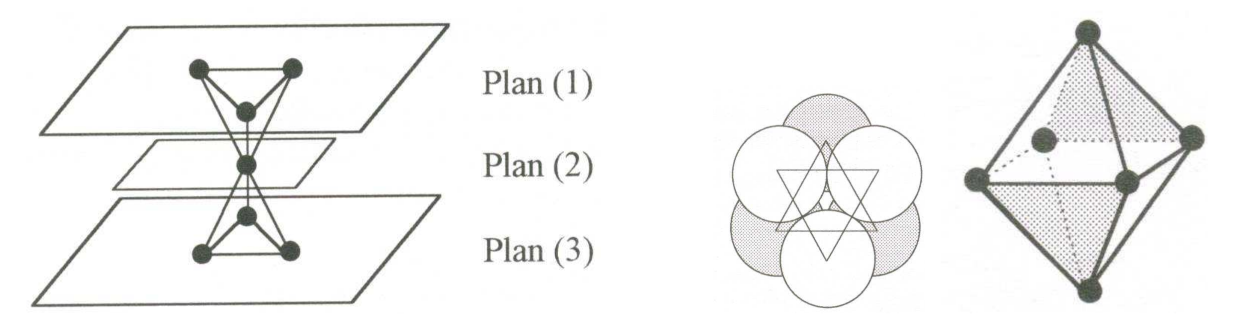


Figure II-5- Sites tétraédriques **Figure II-6- Site octaédrique**

Si nous considérons 3 plans d'atomes (1) (2) et (3), un atome du plan médian (2) et ses proches voisins dans les plans (1) et (3) (figure II-5): il est en contact avec trois atomes du plan supérieur (1) et trois atomes du plan inférieur (3). Les atomes du plan (1) et (2) forment un site tétraédrique. Ceux des plans (2) et (3) forment un autre site tétraédrique. A chaque atome correspondent donc 2 sites tétraédriques. Si N est le nombre d'atomes appartenant au cristal, il y aura 2N sites tétraédriques.

Ce mode d'assemblage entraîne aussi l'existence de sites octaédriques délimités par six sphères appartenant à deux plans successifs: trois atomes du plan inférieur dont les centres constituent les sommets d'un triangle équilatéral et trois atomes du plan supérieur dont les centres forment les sommets d'un triangle équilatéral opposé au premier (figure II-6). L'ensemble des centres des six atomes sont les sommets d'un octaèdre régulier de côté 2r (figure II-6). Il y a N sites octaédriques pour N atomes.

II-3-2- Structures cubique à faces centrées et hexagonale compacte

L'assemblage compact donne deux types de structures: cubique à faces centrées ou hexagonale compacte. Ces deux empilements ne diffèrent que par le mode de superposition des plans successifs. Nous avons vu la superposition de deux plans successifs A et B. A ces deux plans on peut ajouter une troisième couche C de deux façons différentes:

a- Structure cubique à faces centrées (CFC)

La 3ème couche C est telle que les sphères qui la constituent se placent dans les creux de la couche B et se projettent verticalement sur les creux de la couche A (figure II-7). Les couches se succèdent selon la séquence ABCABC…

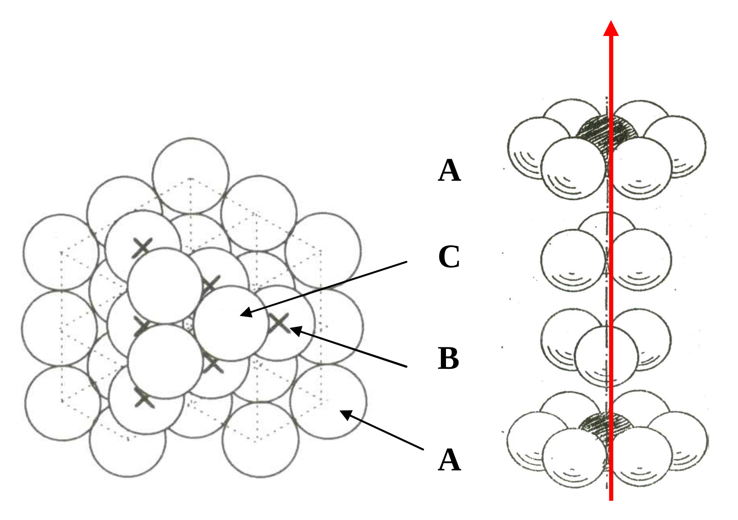


Figure II-7- Empilement cubique à faces centrées

Coordinence

Dans ce type d'empilement chaque sphère est en contact avec 12 sphères voisines, 6 dans le même plan, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur. La coordinence est donc égale à 12.

Cette coordinence est la plus élevée possible pour des sphères de même rayon, elle est caractéristique des empilements compacts.

Maille cubique à faces centrées

La maille qui permet de décrire la structure résultant de ce type d'empilement est un cube à faces centrées défini par son arête a (figure II-8). Les couches A, B, C,…se succèdent perpendiculairement à la grande diagonale du cube, celle-ci représente la direction d'empilement.

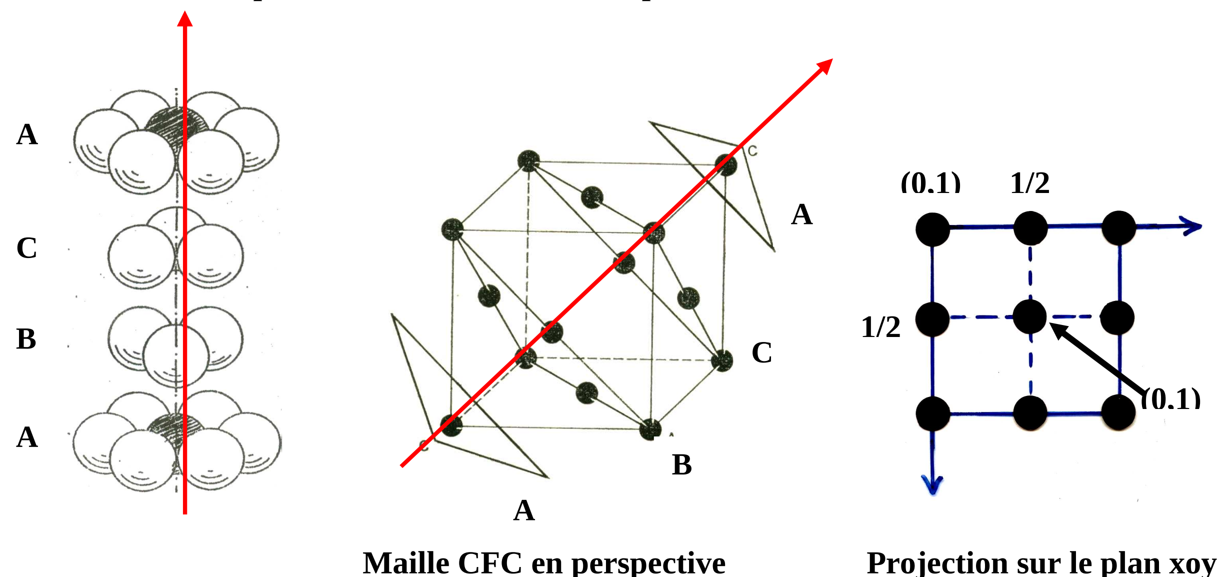


Figure II-8- Succession des plans A B C dans la maille CFC et projection sur le plan xoy

Multiplicité de la maille:

$$m = 8x1/8 + 6x1/2 = 1 + 3 = 4$$

Positions des atomes et coordonnées réduites

* positions des atomes

Soit une maille élémentaire décrivant le réseau cubique à faces centrées construite sur trois vecteurs de base a, b et c (a=b=c et $\alpha=\beta=\gamma=90°$). Cette maille contient des atomes aux huit sommets du cube et aux centres des six faces. Les coordonnées géométriques (XYZ) correspondant à ces positions sont:

- (000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111)
- (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
- (1/2 /2 1) (1/2 1 1/2) (1 1/2 1/2)

* coordonnées réduites (voir chapitre I)

Les huit sommets du cube étant équivalents par les translations périodiques du réseau leurs positions sont identifiées par les seules coordonnées réduites: (000).

Les centres de deux faces parallèles du cube sont également équivalents par les translations du réseau. Par conséquent les coordonnées qui permettent d'identifier leurs positions se réduisent à: (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2).

Les coordonnées réduites (xyz) nécessaires à identifier l'ensemble des positions des atomes d'un réseau CFC sont donc:

- (000)
- (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Compacité

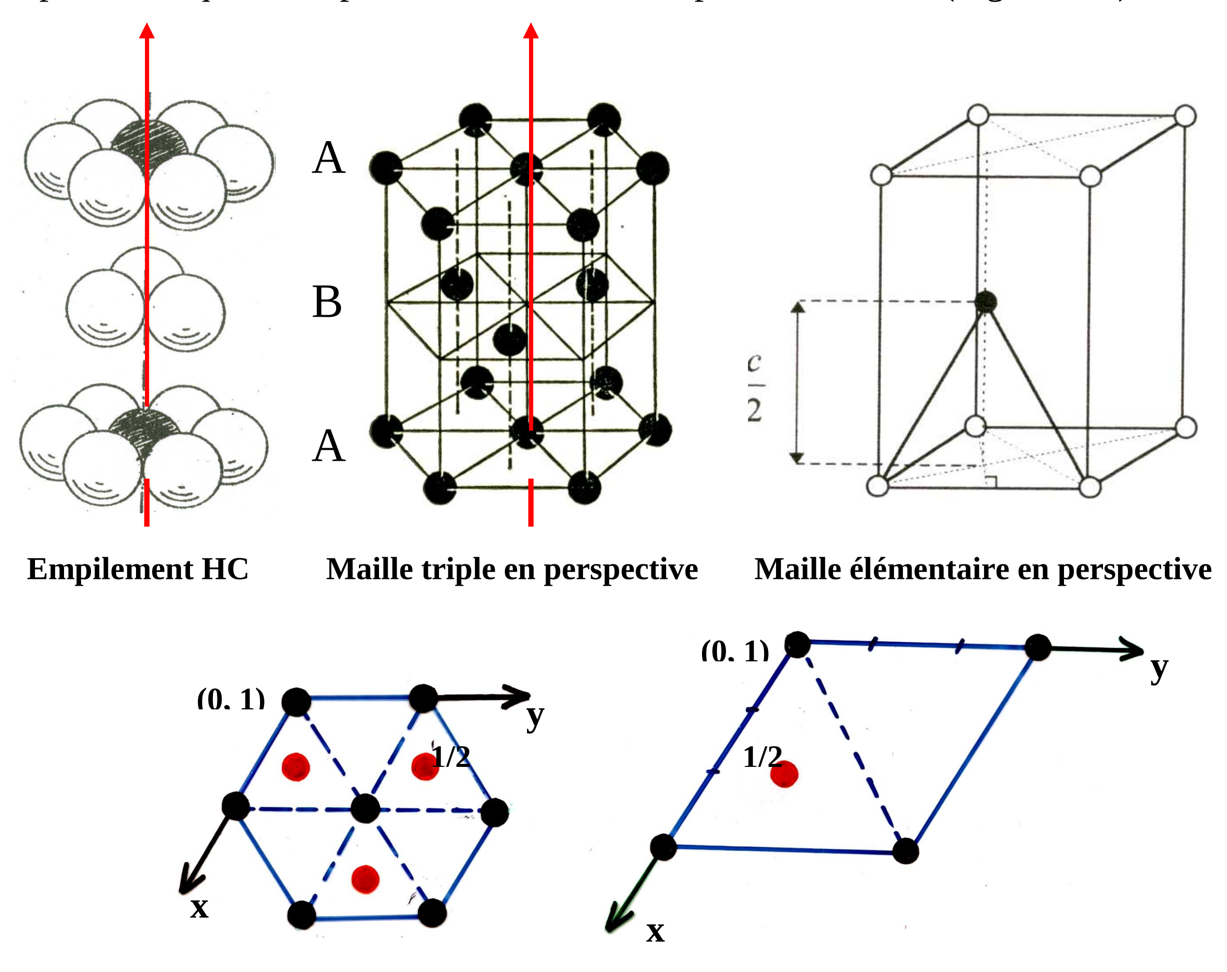
$$C = \frac{n\ 4/3\ \pi\ r^3}{v_{maille}} = \frac{4x4/3\ \pi\ r^3}{a^3}$$

avec $a = 2r\sqrt{2}$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

b- Structure hexagonale compacte (HC)

Les sphères de la nouvelle couche C occupent des positions qui se projettent sur les sphères de la couche A. Le plan C a la même composition que le plan A ce qui correspond à l'alternance des plans AB, AB... (Figure II-9).



Empilement HC **Maille triple en perspective** **Maille élémentaire en perspective**

Projection de la maille triple **Projection de la maille élémentaire**

Figure II-9- Empilement, mailles HC et projections sur le plan xoy

<u>Coordinence</u>

Chaque sphère est en contact avec 12 sphères voisines. La coordinence est donc égale à 12.

<u>Maille hexagonale</u>

La maille utilisée pour décrire la structure hexagonale compacte peut être considérée soit comme un prisme droit à base hexagonale soit comme un prisme droit à base losange (1/3 du premier prisme) (figure II-9) définies par les paramètres a et c tels que c/a =1.633.

Positions des atomes et coordonnées réduites

* positions atomiques

Soit une maille élémentaire décrivant le réseau hexagonal compact construite sur trois vecteurs de base a, b et c ($a=b\neq c$; $\alpha=\beta=90°$et $\gamma=120°$). Cette maille contient des atomes aux huit sommets et un atome à l'intérieur. Les coordonnées géométriques (XYZ) de ces atomes sont:

- (000) (100) (010) (001) (110) (101) (011) (111)
- (2/3 1/3 1/2) ou (1/3 2/3 1/2)

* coordonnées réduites (voir chapitre I)

Les huit positions atomiques correspondant aux huit sommets de la maille élémentaire sont équivalentes par les translations périodiques du réseau. Seules les coordonnées du sommet pris comme origine: (000) sont utilisées pour représenter ces huit positions.

Les coordonnées réduites (xyz) des atomes dans une structure hexagonale compacte sont donc: (000) (2/3 1/3 1/2) [**ou** (1/3 2/3 1/2)]

Multiplicité des deux mailles

* Maille triple: $z = 2 \times 1/2 + 3 \times 1 + 12 \times 1/6 = 6$
* Maille élémentaire: $z = 4 \times 1/12 + 4 \times 1/6 + 1 = 2$

Compacité

$$C = \frac{n\, 4/3\, \pi r^3}{v_{maille}} = \frac{2 \times 4/3\, \pi r^3}{a^2 c \sin 120°}$$

avec $a = 2r$ et $\frac{c}{a} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}}$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

c- Exemples de métaux cristallisant dans les structures CFC et /ou HC

- Al, Cu, Ag, Au, Pb, Pt, Feγ… présentent une structure CFC.
- Be, Hg, Ca, Zn, Cd, La… cristallisent avec une structure HC.
- Co, Ni…présentent deux variétés allotropiques l'une hexagonal compact et l'autre cubique à faces centres.

Les deux structures CFC et HC sont très proches. La différence des énergies correspondant à ces deux structures est très faible d'où parfois le phénomène d'allotropie. C'est la structure CFC qui correspond à l'énergie la plus grande.

II-3-3 Assemblage semi compact: la structure cubique centrée (CC)

Dans cette structure, les sphères d'un même plan sont disposées de sorte que leurs centres constituent les sommets d'un carré de côté a (figure II-10).

Un second plan est obtenu en plaçant une sphère dans chaque espace libre laissé entre les sphères de la première couche. Le troisième plan est identique au premier, ce qui donne la succession semi compacte des plans AB, AB,…

Maille cubique centrée

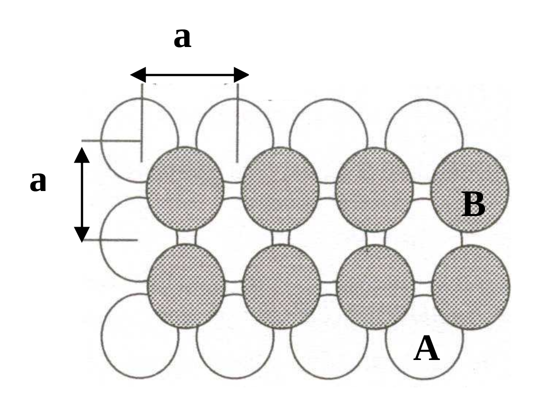


Figure II-10- Assemblage semi-compact

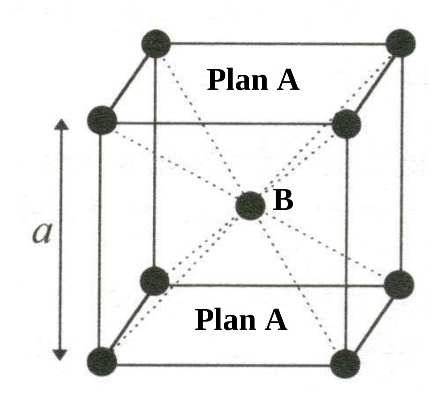


Figure II-11- Maille CC

La maille représentant cette empilement est cubique centrée (figure II-11). Les sphères sont tangentes le long d'une diagonale du cube.

Coordinence

Dans cet empilement chaque particule est en contact avec 8 autres voisines. La coordinence est donc égale à 8.

Multiplicité de la maille:

$$m = 8x1/8 + 1 = 2$$

Coordonnées réduites

Les coordonnées réduites (xyz) nécessaires à identifier l'ensemble des positions atomiques d'un réseau CC sont: (000) (1/2 1/2 1/2)

Compacité:

$$C = \frac{2x4/3\,\pi\, r^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68 \quad (\text{avec } a = 4r/\sqrt{3})$$

* La compacité de cette structure est inférieure à celle des systèmes précédents.

Exemples de métaux cristallisant dans ce type structural

Li, Na, Rb, Cs, Ba, Feα, Mo, Zn, W…

II-4- Insertion dans les réseaux

L'existence d'interstices vides dans les cristaux métalliques permet d'envisager l'insertion d'atomes plus petits: on obtient ainsi des composés d'insertion comme les alliages métalliques. Un exemple très important est l'alliage fer-carbone (fontes et aciers): l'insertion du carbone permet de modifier les propriétés mécaniques du fer.

Cette insertion est possible dans tous les types de réseaux, nous allons étudier les conditions d'insertion dans les deux types de réseaux compacts: hexagonal compact et cubique à faces centrées.

II-4-1- Conditions géométriques d'insertion dans une structure CFC

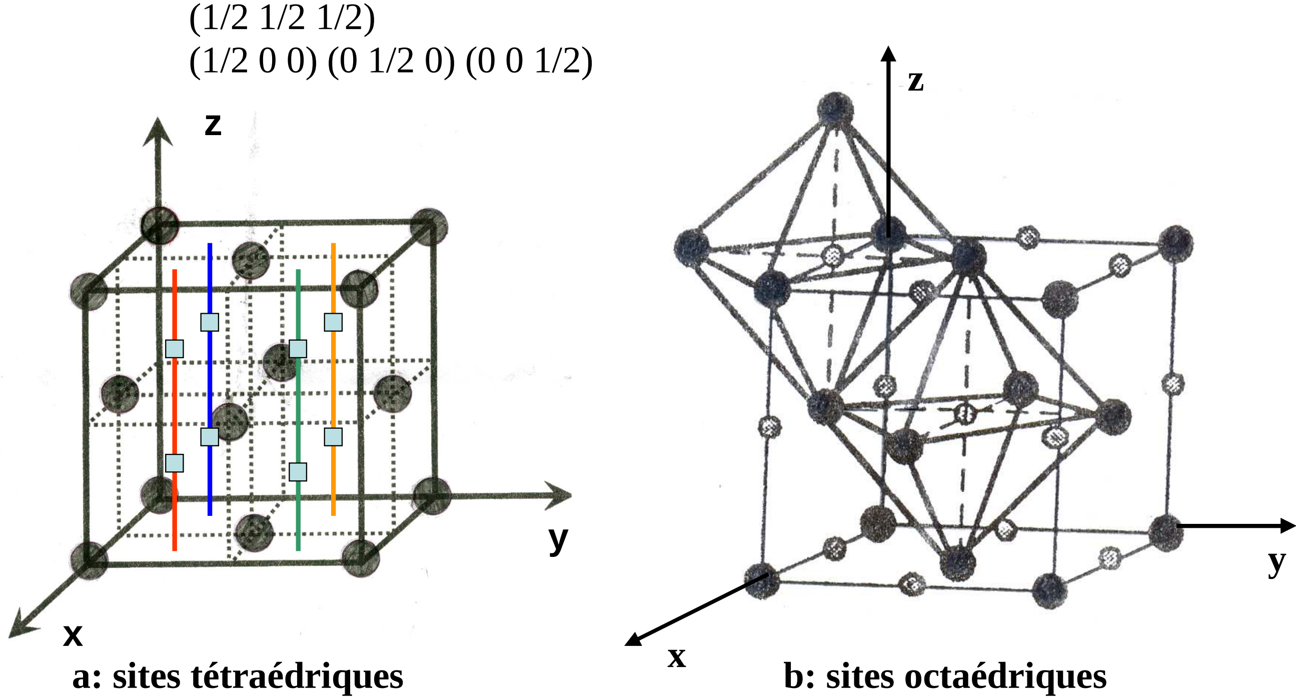
Coordonnées réduites des sites tétraédriques et octaédriques

* Une maille cubique à faces centrées comporte huit sites tétraédriques correspondant aux centres des huit petits cubes d'arêtes a/2 (Figure II-12a). Les coordonnées réduites de ces sites sont:

(1/4 1/4 1/4) (3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 1/4) (3/4 3/4 1/4)
(1/4 1/4 3/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4) (3/4 3/4 3/4)

* La maille CFC comporte quatre sites octaédriques: un au centre du cube et trois aux milieux des arêtes (Figure II-12b). Les coordonnées réduites de ces sites sont :

(1/2 1/2 1/2)
(1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2)

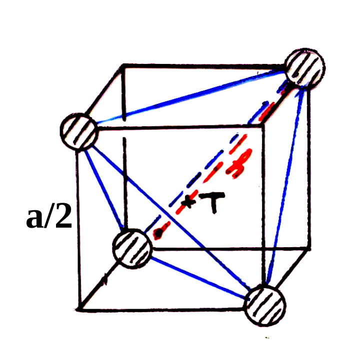


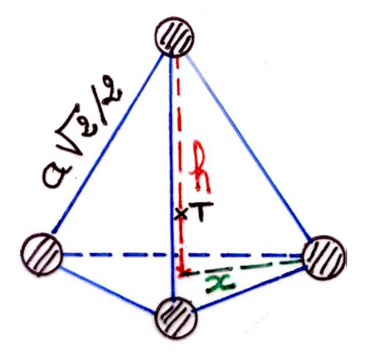
a: sites tétraédriques **b: sites octaédriques**

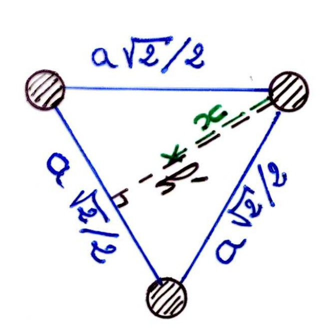
Figure II-12- Positions des sites dans une maille CFC

Conditions d'insertion

* Soit r_T le rayon maximal de l'atome T que l'on peut insérer dans un site tétraédrique d'une structure CFC cad au centre de gravité du tétraèdre délimité par 4 atomes voisins:







Soient h la hauteur du tétraèdre et h' la hauteur du triangle équilatéral représentant chacune une des 4 faces du tétraèdre.

$r_T + r = \frac{3h}{4}$ **(1)** $\qquad h^2 + x^2 = \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 = \frac{a^2}{2}$ **(2)** $\qquad x = \frac{2h'}{3}$ **(3)**

$h'^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 = \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2$ **(4)** $\qquad \Rightarrow \qquad h' = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$ **(5)**

(3) + **(5)** $\Rightarrow \quad x = \frac{2}{3}\,\frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = \frac{a}{\sqrt{6}}$ **(6)**

(2) + **(6)** $\Rightarrow \quad h^2 + x^2 = h^2 + \frac{a^2}{6} = \frac{a^2}{2} \quad \Rightarrow \quad h = \frac{a\sqrt{3}}{3}$ **(7)**

h correspond donc à un tier de la diagonale du cube d'arête a.

(1) + (7) + ($a\sqrt{2} = 4r$) $\quad \Rightarrow \quad$ **$r_T = 0.225r$ ou $r_T / r = 0.225$**

* Soit r_O le rayon maximal de l'atome O que l'on peut insérer dans un site octaédrique d'une structure CFC cad au centre du carré, de côté a√2/2, formé par 4 des 6 atomes formant l'octaèdre:

$r_O + r = a/2$ et $a\sqrt{2} = 4r$ $\quad \Rightarrow \quad$ **$r_O = 0.414r$ ou $r_O / r = 0.414$**

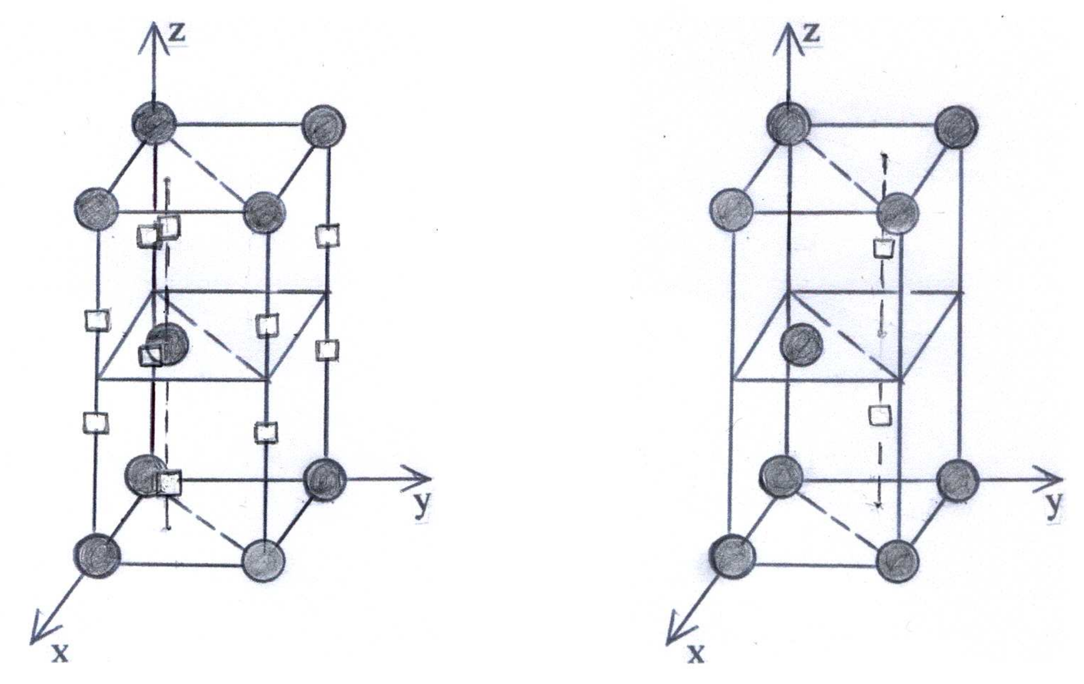
II-4-2- Conditions géométriques d'insertion dans une structure HC

Coordonnées réduites des sites tétraédriques et octaédriques

* La maille élémentaire HC contient quatre sites tétraédriques (Fig.II-13a) dont les coordonnées réduites sont:

(2/3 1/3 1/8) (2/3 1/3 7/8) (0 0 3/8) (0 0 5/8)

* La maille élémentaire HC contient deux sites octaédriques (Fig. II-13b) dont les coordonnées réduites sont: (1/3 2/3 1/4) (1/3 2/3 3/4)



a: Sites tétraédriques **b: Sites octaédriques**

Figure II-13- □: Positions des sites dans une maille élémentaire HC

Conditions d'insertion

* Soit un atome T susceptible d'être inséré dans un site tétraédrique. Cet atome occuperait le centre de gravité du site et serait tangent aux 4 atomes de rayon r situés aux sommets du tétraèdre de la hauteur h.= c/2.

Le rayon maximal r_T de cet atome serait donc tel que:

$$r_T + r = \frac{3h}{4} \quad \text{et} \quad h = \frac{c}{2} \quad \Rightarrow \quad r_T + r = \frac{3c}{8}$$

$$\text{avec} \;\; a = 2r \;\; \text{et} \;\; \frac{c}{a} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{r_T = 0.225r \quad ou \quad r_T / r = 0.225}$$

* De même si un atome O peut s'insérer dans un site octaédrique sans déformer la structure, il occuperait le centre de gravité du site cad le centre du carré de côté a délimité par 4 des 6 atomes formant l'octaèdre. Le rayon maximal r_O de l'atome à insérer doit être au maximum tel que:

$$r_O + r = a\sqrt{2}/2 \;\; \text{avec} \;\; a = 2r \Rightarrow \quad \mathbf{r_O = 0.414r \quad ou \quad r_O / r = 0414}$$

d'où les conditions géométriques d'insertion pour les deux types d'empilement compact (CFC et HC):

*** En site tétraédrique: $r_T / r \leq 0.225$**

*** En site octaédrique: $r_O / r \leq 0.414$**

Chapitre III

LES CRISTAUX IONIQUES

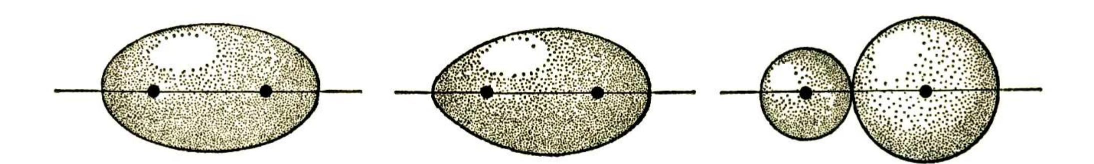
Les cristaux ioniques se présentent sous forme de deux réseaux décalés l'un par rapport à l'autre : le réseau des cations et le réseau des anions. La stabilité du cristal ionique exige que l'édifice solide possède l'énergie la plus faible possible, ce qui se traduit par la mise en contact du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé, l'ensemble restant électriquement neutre.

Nous allons considérer quelques édifices ioniques comportant des ions simples et nous étudierons la stéréochimie des structures cubiques les plus importantes correspondant à des composés de formule MX ou MX_2, M étant un élément métallique qui donne le cation et X un élément non métallique qui donne l'anion.

Les solides étudiés seront supposés parfaits, c'est-à-dire que les ions seront supposés parfaitement sphériques. Ce qui revient à négliger la déformation des ions sous l'effet des autres ions du réseau.

Le caractère covalent partiel qui peut apparaître sera également négligé. Cela revient à prendre pour longueur de la liaison ionique la somme des rayons ioniques du cation et de l'anion: $\mathbf{d = r_+ + r_-}$.

III-1- La liaison ionique



Liaison covalente pure **Liaison covalente polarisée** **Liaison ionique**

Dans une liaison covalente pure (molécule symétrique) la probabilité de présence du doublet de liaison est la même autour de chaque atome (le nuage électronique est symétrique).

Lorsque les atomes liés sont différents, la probabilité de présence du doublet est plus élevée au voisinage de l'atome le plus électronégatif (le nuage électronique est dissymétrique).

Lorsque l'un des deux atomes liés est fortement électronégatif (ex: le chlore) et l'autre fortement électropositif (ex: le sodium) le doublet reste essentiellement localisé au voisinage de l'atome le plus électronégatif (le chlore): la liaison peut alors être représentée à l'aide d'un atome de sodium ayant perdu un électron (ion Na^+) et d'un atome de chlore ayant capté un électron (Cl^-). C'est le modèle de la liaison ionique.

Ce modèle a été confirmé expérimentalement par la technique de diffraction des rayons X pour certains cristaux: les cartes de densité électronique autour des noyaux des deux atomes liés ont été établies (Figure III-1). Sur la base de ces cartes des calculs ont permis de déterminer le nombre total d'électrons autour de chaque atome. Pour NaCl les résultats obtenus dans la limite des erreurs d'expérience sont: 10 électrons autour de Na et 18 autour de Cl. Ce qui correspond bien au transfert:

$$Na \rightarrow Na^+ + 1e^- \quad \text{et} \quad Cl + 1e^- \rightarrow Cl^-$$

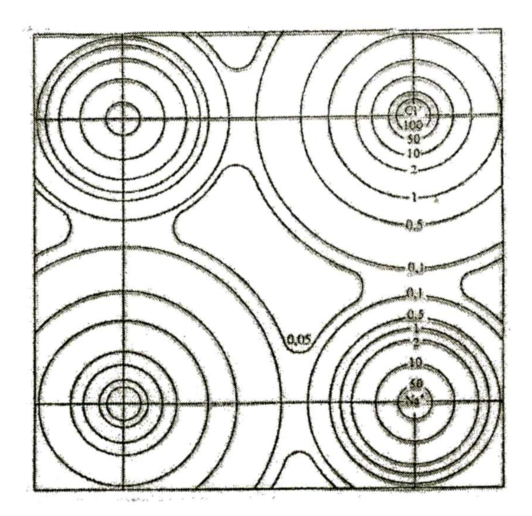


Figure III-1: Densité de la distribution électronique ρ(e-/Å³) dans le plan de base de NaCl d'après des études aux rayons X

L'interaction entre les deux ions formés est due essentiellement à l'attraction électrostatique entre deux charges opposées. Les ions formés ont souvent la configuration du gaz rare le plus proche dans la classification périodique; ils ont 8 électrons sur la couche externe ($ns^2 np^6$).

Ce modèle, construit pour l'étude de la liaison ionique, n'est qu'approché; le plus souvent le pourcentage de liaison covalente n'est pas nul. Il permet cependant d'étudier, avec une bonne approximation l'énergie des liaisons présentes en utilisant les lois simples de l'électrostatique.

III-2- Stéréochimie de quelques structures cubiques de type MX

Les anions étant plus volumineux que les cations, ce sont eux qui imposent le type d'empilement, les cations se logent dans les interstices du réseau anionique.

III-2-1- Structure type chlorure de césium CsCl

*** Description de la structure**

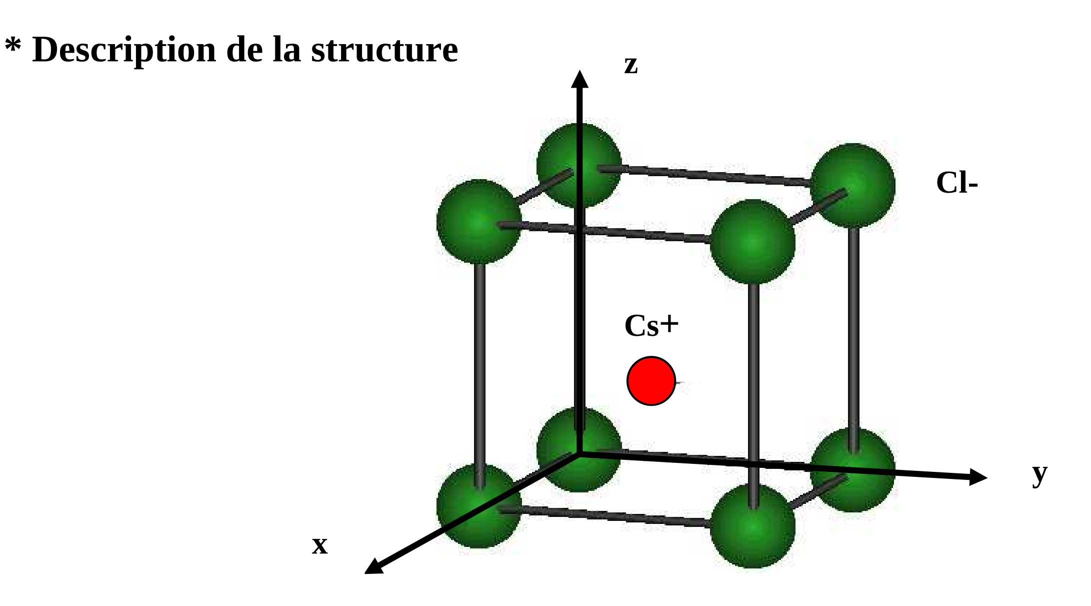


Figure III-2 : Maille élémentaire de CsCl

Dans cette structure (Figure III-2), les anions Cl- forment un réseau cubique simple (CS ou CP): ils occupent les sommets d'un cube d'arête a. Les cations Cs+ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type (1/2 1/2 1/2).

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion :		Origine sur le cation :
Cl-: (000)	**Tr (1/2 1/2 1/2)**	**Cl-**: (1/2 1/2 1/2)
Cs+: (1/2 1/2 1/2)	⟶	**Cs+**: (000)

Nombre de motifs

La maille élémentaire comporte 8 anions Cl- comptant chacun pour 1/8 et un ion Cs+: le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc: z=1.

Coordinence

Chaque cation Cs+ est entouré par 8 anions Cl- situés à la même distance $a\sqrt{3}/2$. De même chaque anion Cl- est entouré par 8 cations Cs+ à la même distance $a\sqrt{3}/2$.

L'indice de coordination est donc égal à 8 pour Cs+ et pour Cl-. On dit aussi que c'est une coordination 8-8.

Compacité

La compacité se calcule de la même façon que pour les cristaux métalliques avec le volume du motif égal à la somme des volumes des ions Cs+ et Cl- qui le constituent.

$$C = \frac{z\,V_{motif}}{V_{maille}} = \frac{4\pi}{3}\,\frac{r_+^3 + r_-^3}{a^3}$$

z: nombre de motifs par maille.
r+ et r-: rayons des ions Cs+ et Cl-.
Vmotif: volume du motif CsCl.
Vmaille: volume de la maille cubique de paramètre a.

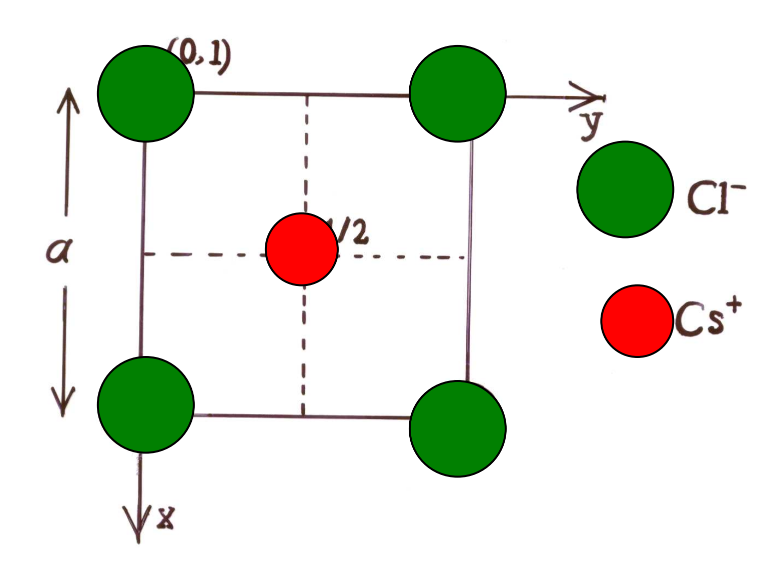
Masse volumique

$$\rho = \frac{m_{maille}}{V_{maille}}$$

$$\rho = \frac{z\,M_{motif}}{N\;V_{maille}} = \frac{M_{CsCl}}{N\,a^3}$$

m_{maille}: masse d'une maille
Mmotif , M_{CsCl} : masse molaire du motif CsCl
N: nombre d'Avogadro

Projection de la maille CsCl sur le plan xy



Condition d'existence de la structure type CsCl

Soit le plan diagonal du cube d'arête a (Figure III-3):

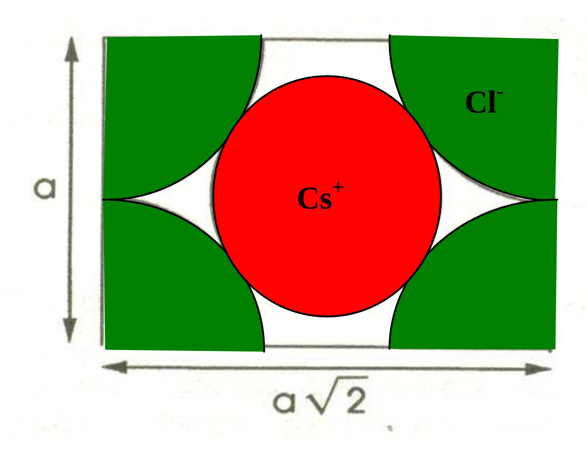


Figure III-3: Plan diagonal de la maille élémentaire dans le cas du remplissage limite de la structure CsCl

Les ions adjacents Cl- qui sont plus volumineux que les ions Cs+ ne doivent pas s'interpénétrer. La plus courte distance a entre deux ions Cl- doit donc être supérieure à 2r-et dans le cas limite les anions sont tangents entre eux cad:

$$a \geq 2r^- \qquad (1)$$

Le cation Cs+ se plaçant dans les interstices laissés libres par les anions et dans l'hypothèse du contact anion-cation:

$$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3} \qquad (2)$$

d'où $$a = \frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \qquad (3)$$

(1) + (3) $\Rightarrow$ $$\frac{2(r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} \geq 2r^- \qquad (4)$$

donc $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3}-1$ ou encore $\frac{r^+}{r^-} \geq 0.732$ (5)

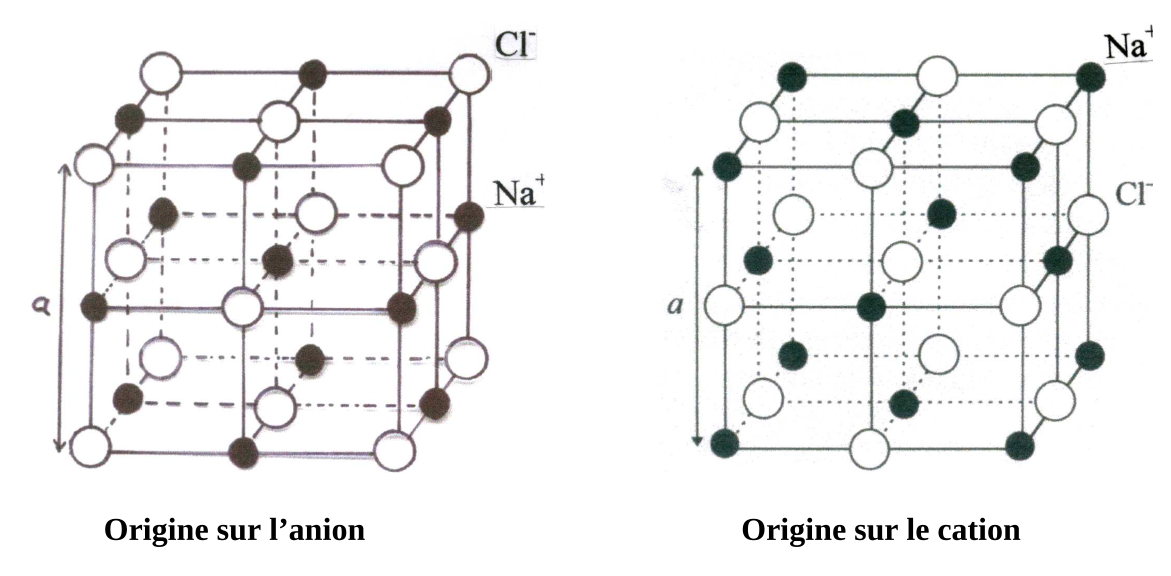
Comme $r^+ < r^-$: $$\frac{r^+}{r^-} < 1 \qquad (6)$$

(5) + (6) $\Rightarrow$ $$0.732 \leq \frac{r^+}{r^-} < 1 \qquad (7)$$

Exemples: Ce type de structure existe pour CsCl, CsBr, CsI, TlCl…

III-2-2- Structure type chlorure de sodium NaCl

* Description de la structure



Origine sur l'anion **Origine sur le cation**

Figure III-4: Maille élémentaire de NaCl

Dans cette structure (figure III-4), les ions Cl- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a. Les ions Na+ occupent les sites octaédriques du réseau cad le centre du cube et les milieux des arêtes du cube.

Cette structure correspond à deux réseau CFC d'arête a: l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de (1/2 0 0), (0 1/2 0) ou (0 01/2) cad de a/2 selon une arête du cube.

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:
Cl-: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
Na+: (1/2 1/2 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2)

Origine sur le cation:
Cl-: (1/2 1/2 1/2) (0 0 1/2) (1/2 0 0) (0 1/2 0)
Na+: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

Nombre de groupements formulaires

La maille type NaCl comprend :
- 8 anions Cl- aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 Cl- aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2, soit 4 anions Cl-.

- 12 cations Na+ aux milieux des arêtes, chacun comptant pour 1/4 et un ion Na+ au centre du cube, soit 4 cations Na+.

Dans cette maille il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires NaCl.

Coordinence

Chaque cation Na+ est entouré de 6 anions Cl- situés à la même distance a/2. De même chaque anion Cl- est entouré par 6 cations Na+ à la même distance a/2. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na+ et 6 pour les anions Cl-: coordination 6-6.

Compacité

$$C = \frac{z\,V_{motif}}{V_{maille}} = 4\,\frac{4\pi}{3}\,\frac{r_+^3 + r_-^3}{a^3}$$

z: nombre de motifs par maille.

r+ et r-: les rayons des ions Na+ et Cl-.

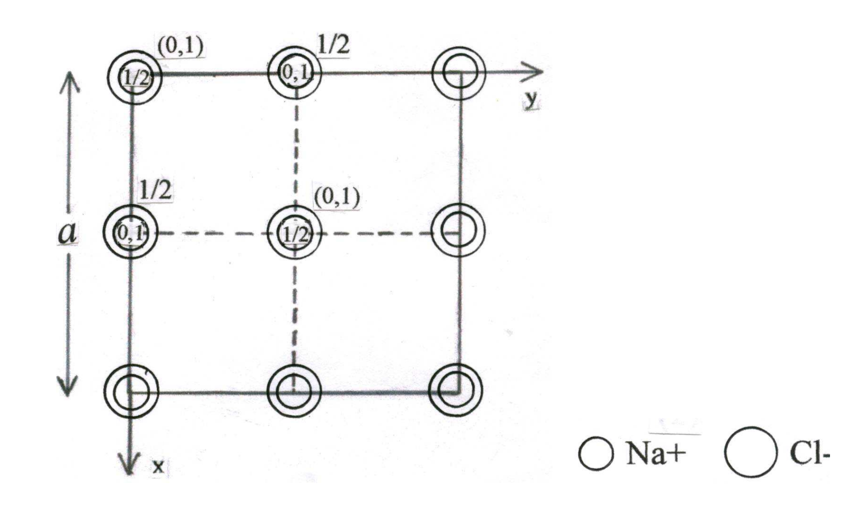
Masse volumique

$$\rho = \frac{z\,M_{motif}}{N\,V_{maille}} = \frac{4\,M_{NaCl}}{N\,a^3}$$

M_{NaCl}: masse molaire du motif NaCl

N: nombre d'Avogadro

Projection de la maille NaCl sur le plan xy



Condition d'existence de la structure type NaCl

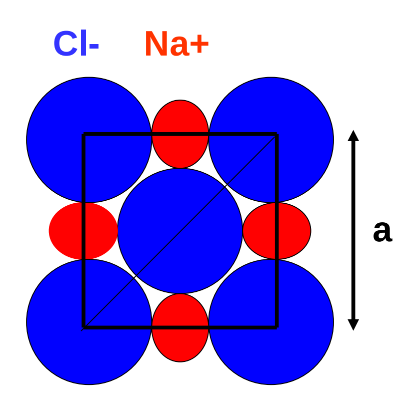


Figure III-5: Face de la maille élémentaire dans le cas du remplissage limite de la structure NaCl

Considérons une face du cube (Fig. III-5), la structure limite est obtenue quand les anions et les cations sont tangents selon l'arête du cube, cela correspond à la relation: $2r+ + 2r- = a$ (8)

Les anions ne peuvent être à la limite, que tangents le long de la diagonale du carré cad :

$$2r- \leq a\sqrt{2}/2 \qquad (9)$$

$$(8) + (9) \quad \Rightarrow \quad 2r- \leq 2\,(r+ + r-)\,\sqrt{2}/2 \qquad (10)$$

d'où $\frac{r+}{r-} \geq \sqrt{2} - 1$ ou encore $\frac{r+}{r-} \geq 0.414$ (11)

Compte tenu de la relation (11) et de la condition d'existence de la structure type CsCl (relation 7), la condition d'existence de la structure type NaCl est:

$$0.414 \leq \frac{r+}{r-} \leq 0.732 \qquad (12)$$

Exemples

Cette structure se rencontre dans de nombreux composés:

- tous les halogénures alcalins (sauf CsCl, CsBr, CsI) ;
- AgF, AgCl;
- les oxydes , sulfures, séléniures, tellurures d'alcalino-terreux ;
- MnO, MnS, MnSe;
- FeO, CoO, NiO, CdO;
- PbS, SnS…

III-2-3- Structure type ZnS blende

*** Description de la structure**

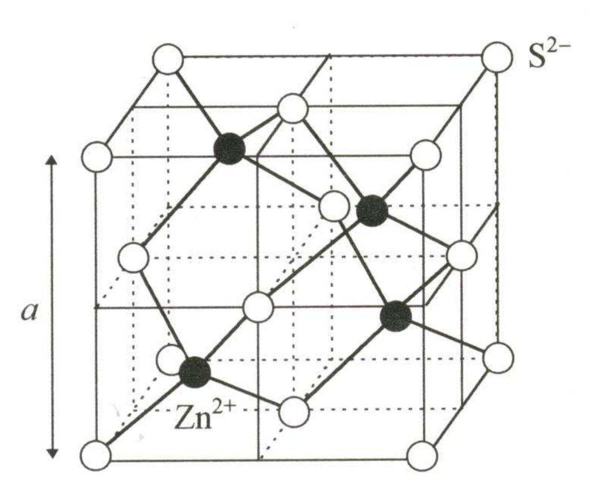


Figure III-6: Maille élémentaire de ZnS blende

La blende est la variété cubique du sulfure de zinc ZnS. Dans cette structure (Figure III-6) les ions S^{2-}forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête a. Les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau cad les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête a/2 délimités par 4 anions S^{2-} les plus proches, en quinconce.

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:
S^{2-}: (0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
Zn^{2+}: (3/4 1/4 1/4) (1/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 3/4)

Si on fait une translation de type (1/4 1/4 1/4) on obtient les nouvelles coordonnées :

Origine sur le cation:
S^{2-}: (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)
Zn^{2+}: (0 1/2 1/2) (1/2 0 1/2) (1/2 1/2 0) (0 0 0)

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que les ions Zn^{2+} forment aussi un réseau CFC. La structure ZnS blende peut donc être décrite par deux réseaux CFC, l'un constitué par les anions S^{2-}, l'autre par les cations Zn^{2+}, décalés l'un de l'autre de 1/4 selon la diagonale du cube cad par une translation de type (1/4 1/4 1/4).

Nombre de motifs

de La maille élémentaire ZnS blende comprend:
- 8 anions S^{2-} aux sommets du cube, chacun comptant pour 1/8 et 6 S^{2-} aux centres des faces, chacun comptant pour 1/2, soit 4 anions S^{2-}.
- 4 cations Zn^{2+} chacun comptant pour 1.
Le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille est donc z = 4.

Coordinence

Chaque cation Zn^{2+} est entouré par 4 anions S^{2-} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. De même chaque anion S^{2-} est entouré par 4 cations Zn^{2+} à la même distance $a\sqrt{3}/4$.
L'indice de coordination est donc 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-}: coordination 4-4.

Compacité

$$C = \frac{z\,V_{motif}}{V_{maille}} = 4\,\frac{4\pi}{3}\,\frac{r_+^3 + r_-^3}{a^3}$$

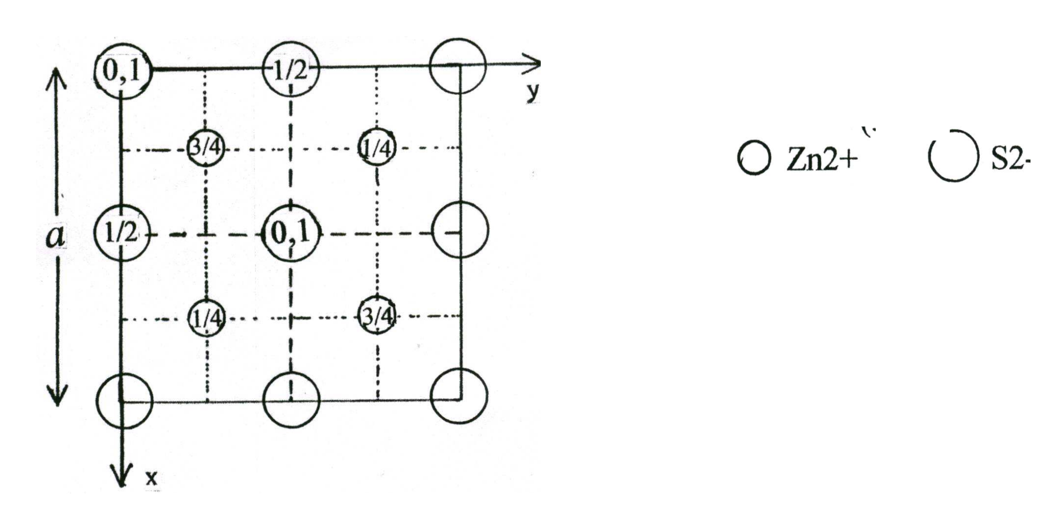
z: le nombre de motifs ZnS par maille.
r+ et r-: les rayons des ions Zn2+ et S2-.

Masse volumique

$$\rho = \frac{z\,M_{motif}}{N\,V_{maille}} = \frac{4\,M_{ZnS}}{N\,a^3}$$

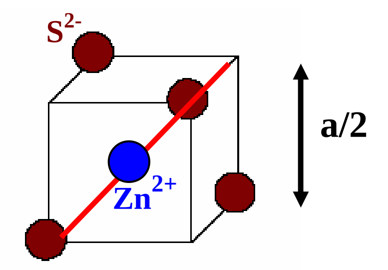
M_{ZnS}: masse molaire du motif ZnS
N: nombre d'Avogadro

Projection de la maille ZnS sur le plan xy



Condition d'existence de la structure ZnS blende

Les ions Zn^{2+} et S^{2-} sont tangents selon la diagonale d'un petit cube d'arête a/2.



donc: $$r+ + r- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (13)$$

d'où $$a = \frac{4\,(r+ + r-)}{\sqrt{3}} \quad (14)$$

D'autre part, pour que les anions n'empiètent pas les uns sur les autres sur la diagonale d'une face, il faut que :

$$4r- \leq a\sqrt{2} \quad (15)$$

(14) + (15) $\Rightarrow$ $$4r- \leq \frac{(r+ + r-)\,4\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \quad (16)$$

d'où $\frac{r+}{r-} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1$ ou encore $\frac{r+}{r-} \geq 0.225$ (17)

Compte tenu de la relation (17) et de la condition d'existence de la structure type NaCl (relation 12), la condition d'existence de la structure type ZnS blende est:

$$0.225 \leq \frac{r+}{r-} \leq 0.414 \quad (18)$$

Exemples

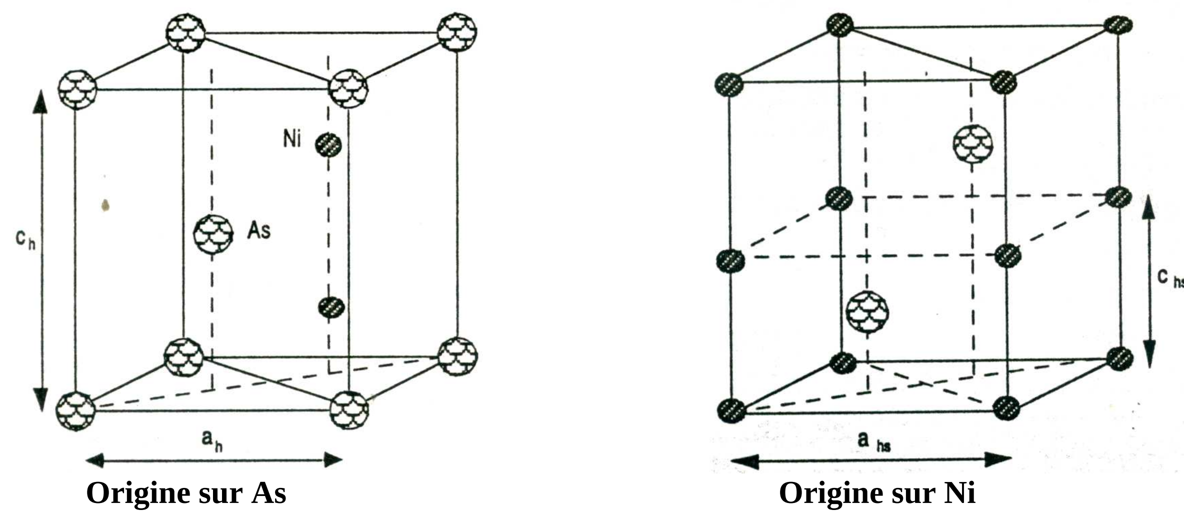
Les composés qui cristallisent avec le même type structural que ZnS blende sont nombreux, comme exemples: ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CuCl, CuBr, SiC, SnSi, GaP, InSb…

*** Récapitulation: conditions de stabilité des trois structures MX**

Type structural	**Condition d'existence**	**Coordinence**
CsCl	$0.732 \leq r+/r- < 1$	8-8
NaCl	$0.414 \leq r+/r- \leq 0.732$	6-6
ZnS Blende	$0.225 \leq r+/r- \leq 0.414$	4-4

III-2-4- Structure type nickeline NiAs

* Description de la structure



Origine sur As **Origine sur Ni**

Figure III-7: Maille élémentaire de NiAs

La différence d'électronégativité entre les deux éléments étant $\Delta\chi = 0.2$ le degré d'ionicité de la liaison Ni-As est inférieur à 2%: la liaison est quasiment covalente pure.

NiAs cristallise avec une maille hexagonale. Les atomes d'arsenic forment un réseau HC dont tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de nickel. Une translation de type (2/3 1/3 1/4) conduit à la représentation de la maille origine sur Ni.

<u>Coordonnées réduites</u>

Origine sur l'arsenic: **As:** (0 0 0) (2/3 1/3 1/2) **Ni**: (1/3 2/3 1/4) (1/3 2/3 3/4)
Origine sur le nickel: **As:** (2/3 1/3 1/4) (1/3 2/3 3/4) **Ni**: (0 0 1/2) (0 0 0)

<u>Nombre de motifs</u>

La maille élémentaire de NiAs comprend deux atomes de nickel et deux atomes de As, le nombre de groupements formulaires NiAs par maille est donc: z=2.

<u>Coordinence</u>

Chaque atome de nickel est entouré de six atomes As formant les sommets d'un octaèdre. Chaque atome d'arsenic est entouré de six atomes Ni formant les sommets d'un prisme à base triangulaire. L'indice de coordination est donc 6 pour les deux atomes Ni et As.

<u>Exemples</u>

De nombreux sulfures, séléniures, tellures, arséniures et antimoniures des éléments de transition cristallisent avec la structure type NiAs.

III-2-5- Structure type ZnS wurtzite

*** Description de la structure**

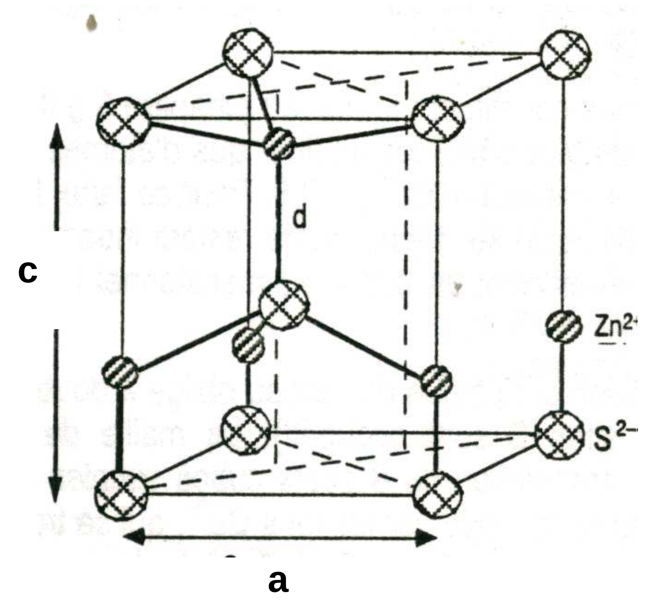


Figure III-8: Maille élémentaire de ZnS wurtzite

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Le rapport r+/r- est identique à celui de la blende donc en accord avec la coordinence 4-4. Les ions S^{2-} forment un réseau HC et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

Les cations Zn^{2+} forment un réseau HC analogue à celui des anions S^{2-} mais décalé par une translation de type (0 0 5/8).

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion: **S^{2-}**: (0 0 0) (2/3 1/3 1/2) **Zn^{2+}**: (0 0 3/8) (2/3 1/3 7/8)
Origine sur l'anion: **S^{2-}**: (0 0 5/8) (2/3 1/3 1/8) **Zn^{2+}**: (0 0 0) (2/3 1/3 1/2)

Nombre de motifs

La maille élémentaire de ZnS wurtzite comprend 2 cations Zn^{2+} et 2 anions S^{2-}, le nombre groupements formulaires ZnS par maille est donc: z=2.

Coordinence

La coordinence des deux ions est la même. L'indice de coordination est 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-}: coordination 4-4.

Exemples

La structure wurtzite est fortement covalente et caractérise de nombreux composés comme BeO, ZnO, ZnS, ZnTe, CdS, CdTe, GaP, InSb, AlN, GaN,InN.

III-3- Stéréochimie de quelques structures de type MX_2

III-3-1- Structure type fluorine CaF_2 et anti fluorine

*** Description de la structure fluorine CaF_2**

Les rayons ioniques des ions Ca2+ et F- étant: r(Ca2+)=1.12Å et r(F-)=1.31Å, le rapport r+/ r-=0.855 Å appartient au domaine de stabilité du type structural CsCl (0.732 $\leq$ r+/ r- $\leq$ 1). Or si la structure CaF_2 était de type CsCl, la maille élémentaire contiendrait un anion F- (sommets de la maille) et un cation Ca2+ (centre de la maille): la neutralité électrique ne serait alors pas respectée.

Comme il y a autant de sites cubiques que d'anions F- constituant un réseau cubique simple et que la neutralité électrique implique la présence de deux fois plus d'atomes de fluore que d'atomes de calcium, le taux d'occupation de ces sites par les cations Ca2+ doit être de 50% seulement: les cations Ca2+ occuperaient la moitié des sites de coordinence 8 formés par les anions F-.

En effet l'analyse par diffraction des RX a montré que la structure fluorine CaF_2 dérive de CsCl (Fig.III-7): elle peut être décrite par une maille cubique d'arête a dans laquelle les ions F- occupent les sommets, les centres des faces, les milieux des arêtes et le centre du cube: soit un réseau cubique simple (CP) d'arête a/2. Les cations Ca2+ occupent les centres de la moitié des petits cubes d'arête a/2 en quinconce.

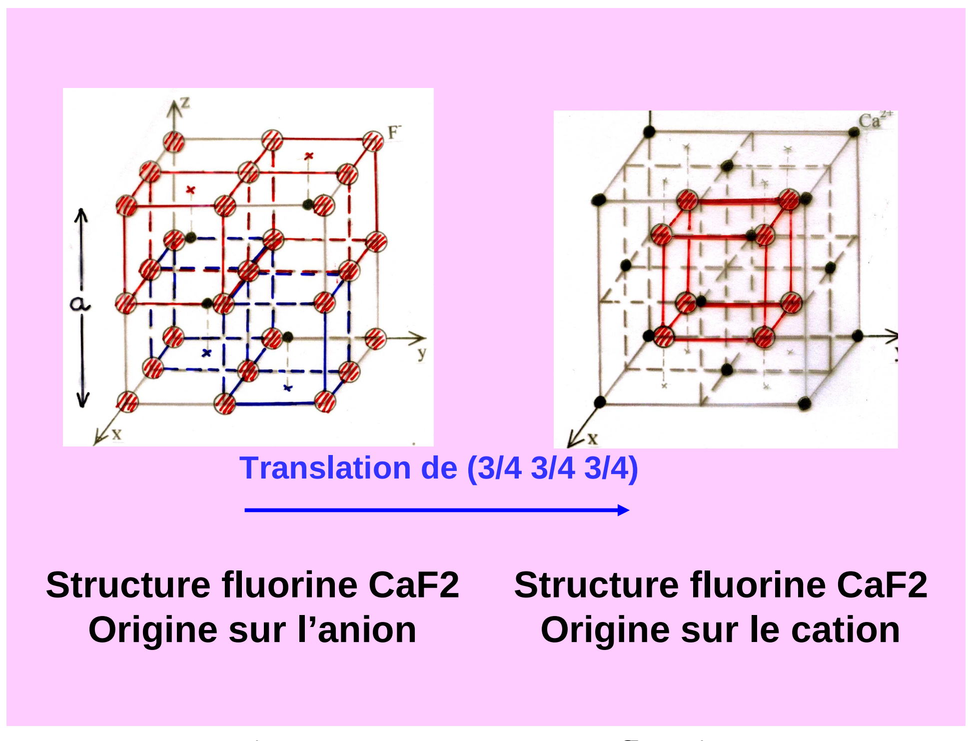


Figure III-9: Structures fluorine

Coordonnées réduites

Origine sur l'anion:
F^-: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
(1/2 0 0) (0 1/2 0) (0 0 1/2) (1/2 1/2 1/2)
Ca^{2+}: (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)

Si on fait une translation de type (3/4 3/4 3/4) on obtient les nouvelles coordonnées :

Origine sur le cation:
F^-: (3/4 3/4 3/4) (1/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 1/4)
(1/4 3/4 3/4) (3/4 1/4 3/4) (3/4 3/4 1/4) (1/4 1/4 1/4)
Ca^{2+}: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que la structure fluorine peut aussi être décrite par un réseau cubique dans lequel les cations Ca^{2+} sont situés aux sommets et aux centres des faces d'un cube d'arête a cad un réseau CFC. Les anions F^- occupent les centres des 8 petits cubes d'arête a/2 (Fig.III-7).

Les deux réseaux se déduisent l'un de l'autre par une translation de type (3/4 3/4 3/4).

Nombre de groupements formulaires

La maille comprend 4 cations Ca^{2+} et 8 anions F^-. Il y a donc 4 motifs ou groupements formulaires CaF_2 par maille.

Coordinence

Chaque cation Ca^{2+} est entouré de 8 anions F^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$.
Chaque anion F^- est entouré de 4 cations Ca^{2+} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$.
Les indices de coordination sont donc 8 pour les cations Ca^{2+} et 4 pour les anions F^-: coordination 8-4.

Compacité

$$C = \frac{m\, V_{motif}}{V_{maille}} = 4\,\frac{4\pi}{3}\,\frac{r_+^3 + 2\, r_-^3}{a^3}$$

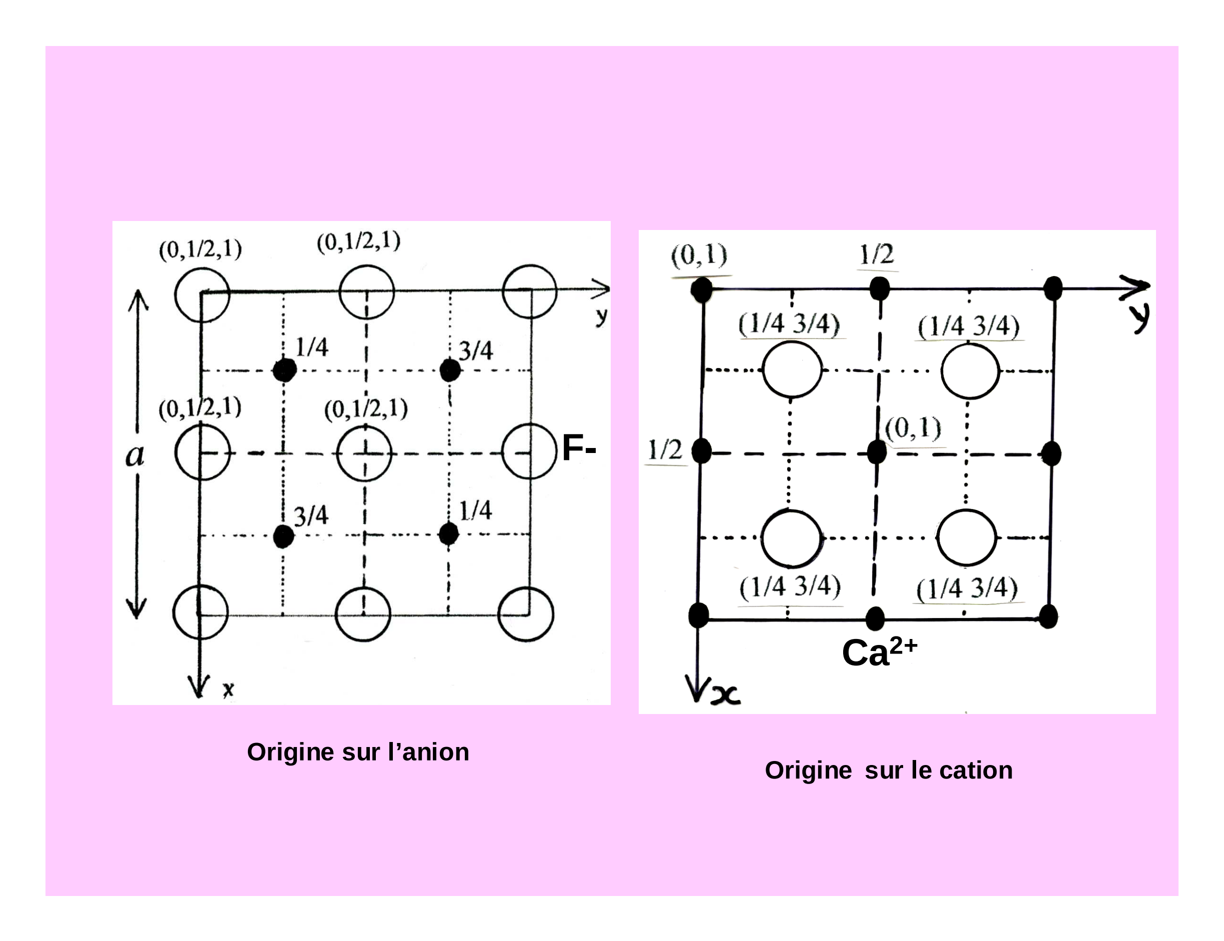
m: nombre de motifs par maille.
r_+ et r_-: rayons des ions Ca^{2+} et F^-.

Masse volumique

$$\rho = \frac{m\ \text{Mmotif}}{N\ \text{Vmaille}} = \frac{4\ M_{CaF2}}{N\ a^3}$$

M_{CaF2}: la masse molaire du motif CaF2
N: le nombre d'Avogadro

Projection de la maille CaF2 sur le plan xy



Origine sur l'anion

Origine sur le cation

Exemples:

Ce type de structure existe dans CaF_2, SrF_2, BaF_2, $SrCl_2$, SnF_2, PbF_2, CeO_2…

*** description de la structure antifluorine**

Il existe une structure antifluorine qui correspond à des solides de type M_2X: elle dérive de la structure fluorine par permutation des positions des anions et des cations. C'est le cas des oxydes, des sulfures, séléniures, tellurures de lithium, sodium, potassium ainsi que Cu_2S, Cu_2Se…

<u>Exemple</u> : K_2O (Fig.III-10)

Les anions O^{2-} remplacent les cations Ca^{2+} dans la structure fluorine constituant ainsi un réseau CFC.

Les cations K^+ remplacent les anions F^- occupant tous les sites tétraédriques cad le centre de tous les petits cubes d'arête a/2: ils forment ainsi un réseau cubique simple de paramètre de maille a/2.

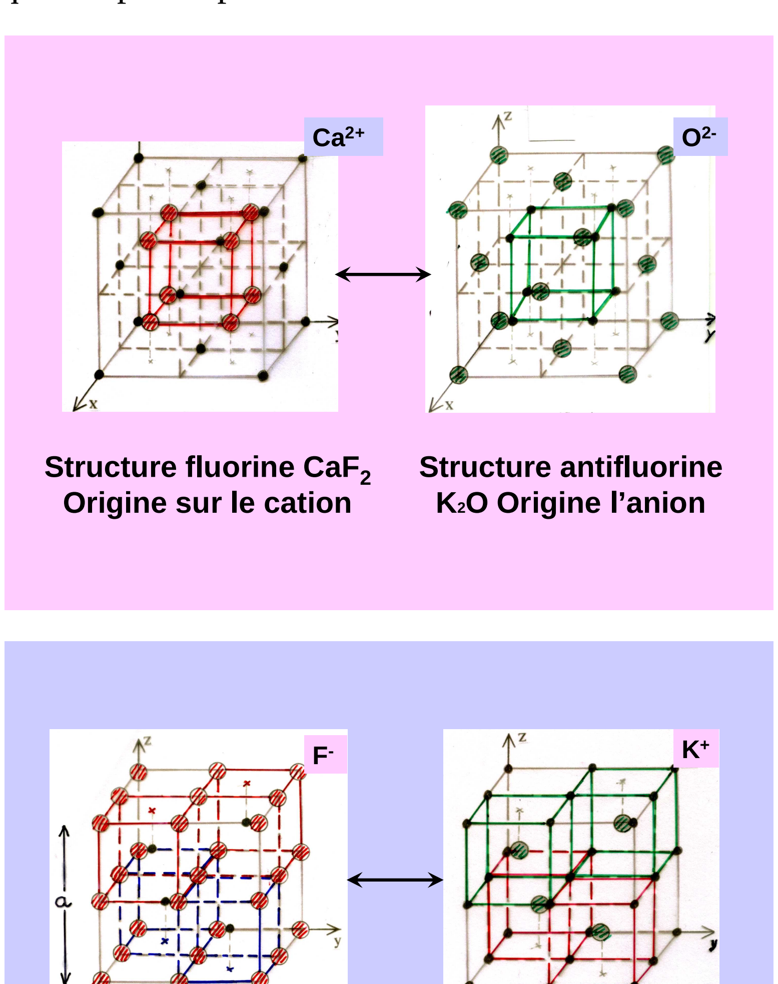


Figure III-10: Structures antifluorine

La coordinence du cation K^+ est donc égale à 4, celle de l'anion O^{2-} est égale à 8: c'est une coordination 4-8.

La structure, avec 8 cations K^+ et 4 anions O^{2-}par maille comporte donc 4 motifs K_2O par maille.

Pr. N. EL JOUHARI
UNIVERSITE MOHAMMED V–AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE

III-3-2- Structure type rutile TiO_2

* Description de la structure

TiO_2 présente trois variétés allotropiques: l'anastase (quadratique), la brookite (orthorombique) et la rutile (quadratique). La variété rutile est stable dans les conditions de référence.

La différence d'électronégativité entre les deux éléments, titane et oxygène est $\Delta\chi = 1.9$, soit un degré d'ionicité de la liaison Ti-O de 59%.

La structure de type rutile cristallise avec une maille quadratique de paramètres a=4.59Å et c=2.96 Å.

<u>Coordonnées réduites</u>

Ti4+: (0 0 0) (1/2 1/2 1/2)
O2- : ±(u u 0) ±(1/2-u u+1/2 1/2) avec u=0.30

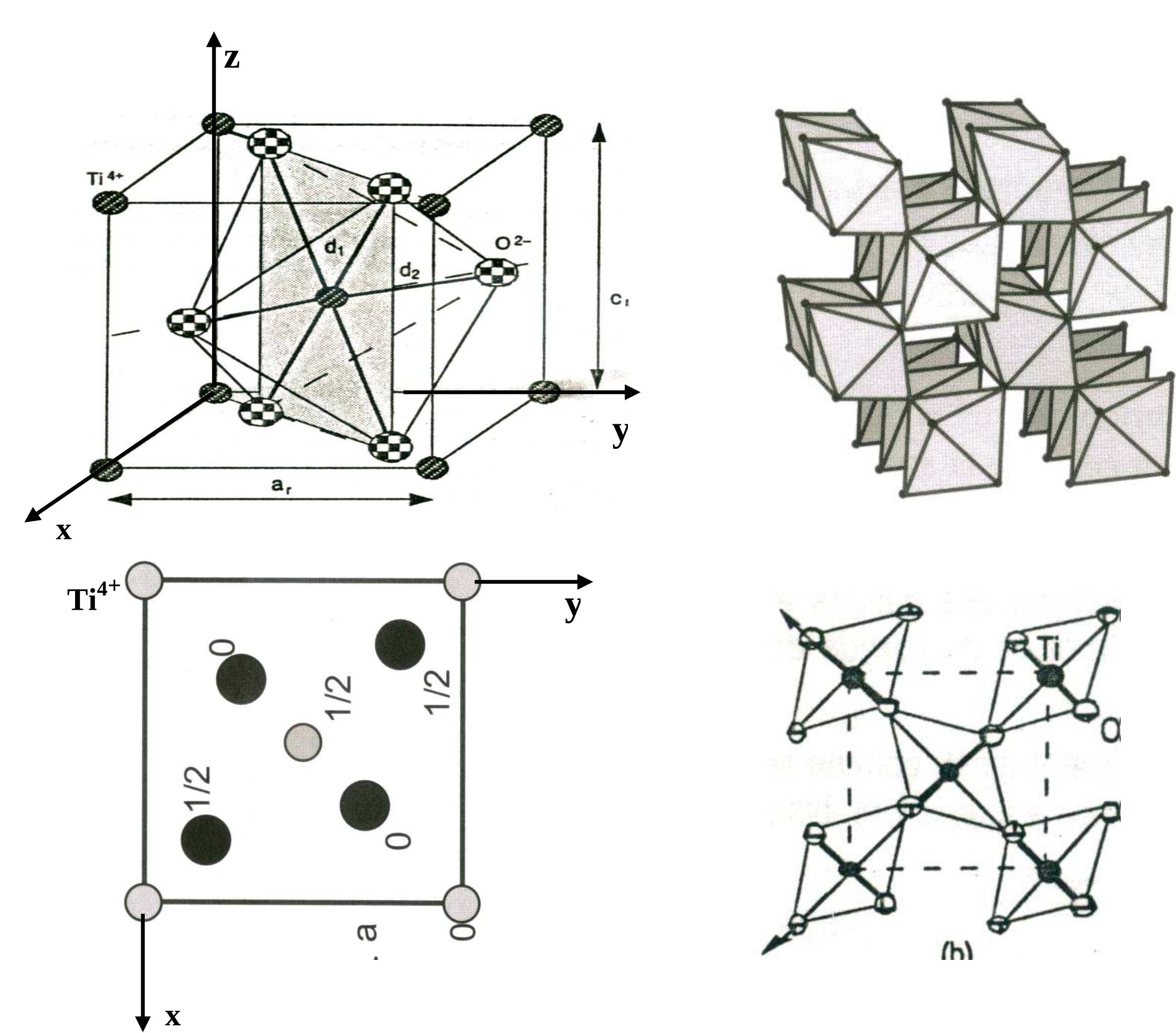


Figure III-11- Structure de type Rutile

La structure rutile peut être décrite comme un empilement régulier d'octaèdres $[TiO_6]^{n-}$ s'associant par arêtes communes pour former des chaînes infinies dans la direction de l'axe oz. Ces chaînes sont liées entre elles par les sommets libres restants. Les distances Ti-Ti sont: 2.96 Å à l'intérieur des chaînes et 3.567 Å entre les chaînes.

Nombre de motifs

La maille élémentaire de TiO_2 rutile contient :
2 Ti: 1 à lorigine + 1 au centre de la maille.
4 O: 2 à l'intérieur de la maille + 2 sur les 2 bases.
D'où le nombre de motifs TiO_2 par maille est : z=2.

Coordinence

Ti^{4+} occupe le centre d'un octaèdre déformé délimité par 6 O^{2-}: 4 à la distance d_1=1.94Å et 2 à la distance d_2=1.98Å.

O^{2-} est entouré de 3 cations Ti^{4+} situés dans le plan (110) de la maille. D'où: $[Ti^{4+}]$=4+2=6 et $[O^{2-}]$=3

Exemples

La structure type rutile est très importante dans la nature: les fluorures divalents MF_2 (M=Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), les oxydes tétravalents MO_2 (M=Ge, Sn, Ti, V, Cr, Mn, Ru, Os, Ir,…) et certains oxyfluorures trivalents désordonnés comme VOF ou FeOF.

*** Remarque**

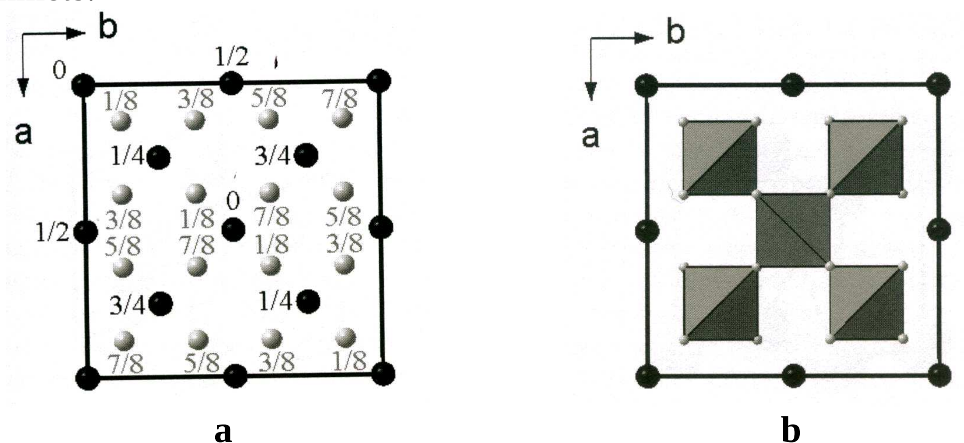
La structure trirutile de formule AB_2O_6 (A=Mg, Fe, Co, Ni, Zn, et B=Nb, Sb, Ta) résulte de substitutions cationiques par des ions différents mais de taille comparable. Les cations A^{2+} et B^{5+} occupent de façon ordonnée et respectivement une et deux sur trois des positions cationiques d'une chaîne infinie d'octaèdres: la maille reste quadratique mais le paramètre c est triple de celui de la maille rutile.

III-3-3- Structure type cristobalite SiO_2

* Description de la structure

La silice SiO_2 possède plusieurs variétés allotropiques. La variété haute température cristobalite montre de fortes relations structurales avec le diamant. La maille est cubique (a=3.567Å), le silicium occupe les mêmes positions que le carbone dans la structure diamant. Un atome d'oxygène s'insère entre 2 atomes Si de telle façon que la coordinence de Si soit égale à 4 (4 distances Si-O égales à 1.55Å).

Cette structure peut être décrite par un réseau de tétraèdres SiO_4 liés par les sommets.



a **b**

Figure III-12
a: Projection de la maille cristobalite sur le plan xoy.
b: Représentation polyédrique

<u>Coordonnées réduites</u>

Si: (000) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)
(1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)
O: (1/8 1/8 1/8) (3/8 3/8 1/8) (3/8 1/8 3/8) (1/8 3/8 3/8)
(5/8 5/8 1/8) (7/8 7/8 1/8) (5/8 7/8 3/8) (7/8 5/8 3/8)
(5/8 1/8 5/8) (7/8 3/8 5/8) (5/8 3/8 7/8) (7/8 1/8 7/8)
(1/8 5/8 5/8) (3/8 7/8 5/8) (3/8 5/8 7/8) (1/8 7/8 7/8)

<u>Nombre de motifs</u>

z = n(SiO_2) = 8 motifs/maille

<u>Coordinence</u>

[Si] = 4 et [O] = 2

<u>Remarque</u>: Dans les composés A_xB_y étudiés ici, il existe une relation fondamentale entre les coordinences des deux ions: **x[A] = y[B].**

Pr. N. EL JOUHARI
UNIVERSITE MOHAMMED V–AGDAL, FACULTE DES SCIENCES, DEPARTEMENT DE CHIMIE
Filière SMC3, MODULE: CHIMIE MINERALE I, ELEMENT: CRISTALLOCHIMIE I.

III-4- Rayons ioniques et structures

Les rayons ioniques de tous les éléments du tableau périodique déterminés par différentes méthodes et pour diverses coordinences ont été classés par Shannon et Prewit.

La méthode la plus précise pour déterminer les rayons des ions est celle basée sur la mesure par diffraction des rayons X, des densités électroniques autours des noyaux des atomes liés: les rayons des ions se mesurent alors par la distance des noyaux au minimum de densité électronique.

Exemple: NaCl (figures: III-1)

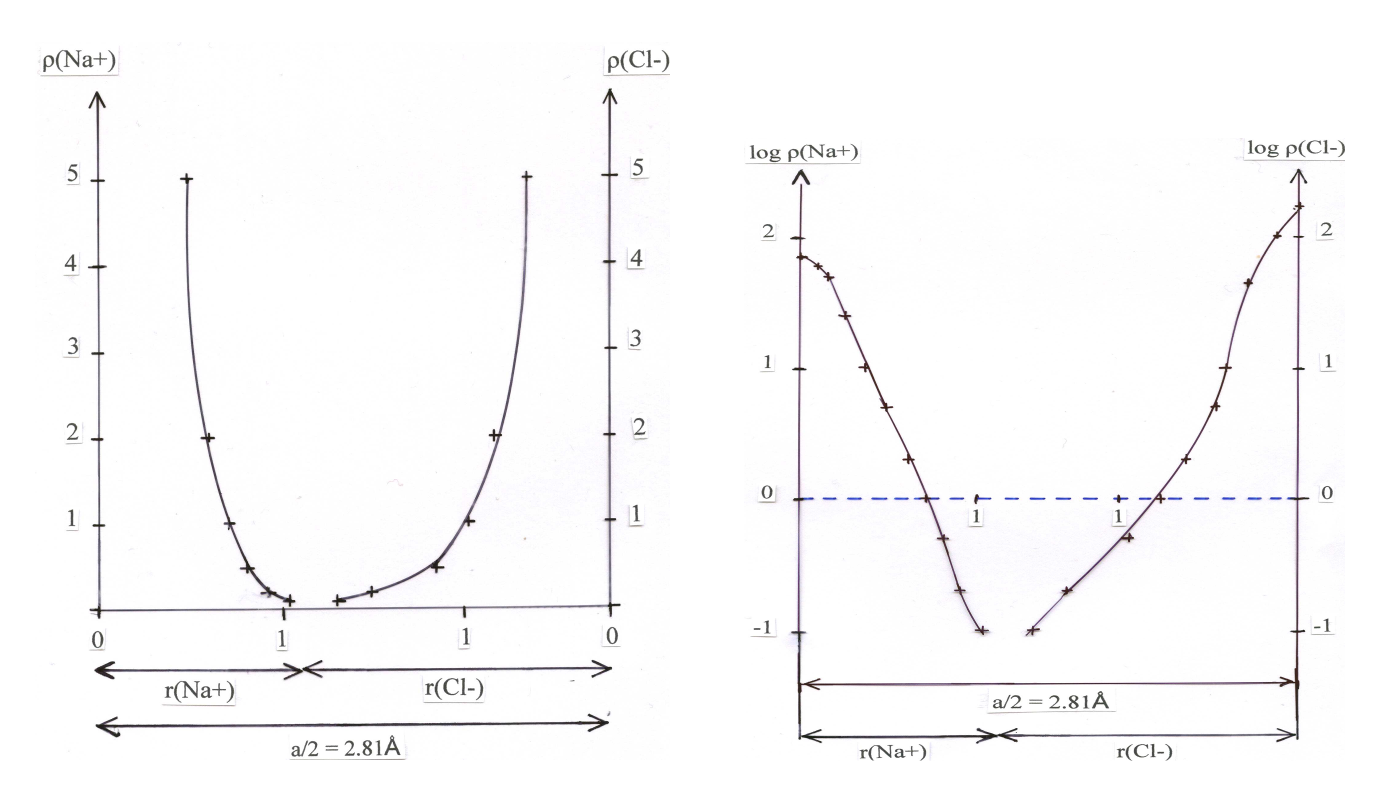


Figure III-13: Détermination des rayons ioniques de Na+ et Cl- à partir des courbes de densités électroniques ρ(Na+) et ρ(Cl-).

Les rayons ioniques ainsi déterminés sont: r(Na+) =1.12 Å et r(Cl-) =1.69 Å.

* Rayons ioniques et structures

Pour les solides ioniques MX, les limites de stabilité (r+/r-) pour les trois structures CsCl, NaCl et ZnS Blende (Tableau III-1) ne sont pas toujours respectées, les valeurs expérimentales montrent des anomalies en particulier pour la structure blende.

Tableau III-1: Conditions de stabilité des trois structures MX étudiées

Type structural	Condition d'existence	Coordinence
CsCl NaCl ZnS Blende	$0.732 \leq r+/r- < 1$ $0.414 \leq r+/r- \leq 0.732$ $0.225 \leq r+/r- \leq 0.414$	8-8 6-6 4-4

Ces anomalies peuvent s'expliquer par la variation du rayon ionique avec l'indice de coordination: le rayon ionique augmente avec la coordinence de l'ion. Par exemple pour l'ion Na+, on trouve les valeurs suivantes des rayons cristallins (meilleure approche que le rayon ionique).

Coordinence	4	6	8
rNa+ (A°)	1.13	1.16	1.32

D'autre part, les cristaux ont été supposés purement ioniques ce qui est loin d'être le cas pour certains cristaux à caractère covalent très marqué.

Tableau III-2: Valeurs de r+/r- pour les halogénures alcalins

	Li	**Na**	**K**	**Rb**	**Cs**
F	0.44	0.70	0.98	0.92	0.80
Cl	0.33	0.52	0.73	0.82	0.93
Br	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87
I	**0.28**	0.44	0.62	0.69	0.78

Exemple: LiI **(r+/r- = 0.28)**

D'après les limites de stabilité (Tableau III-2) LiI devrait cristalliser dans la structure ZnS blende or sa structure est de type NaCl.

Cette anomalie provient du caractère covalent marqué de la liaison Zn-S: le caractère ionique de cette liaison est faible (21% pour une différence d'électronégativité $\Delta\chi = 0.93$).

Tableau III-3: Différence d'électronégativité $\Delta\chi$ et caractère ionique I_{MX} de la liaison M-X dans les cristaux MX_n étudiées

MX_n	**$\Delta\chi = \chi_X - \chi_M$**	**I_{MX}** en (%)
CsCl	2.37	75
NaCl	2.23	71
ZnS blende	0.93	21
CaF_2	2.98	89

Le pourcentage ionique I_{MX} de la liaison M-X est calculé par la relation de Pauling: $I_{MX} = 100\left(1 - \exp\left(-\frac{(\chi_M - \chi_X)^2}{4}\right)\right)$

III-5- Détermination de l'énergie réticulaire des cristaux ioniques

Définition

L'énergie réticulaire Eret d'un solide ionique est l'enthalpie molaire standard ΔH° de la réaction de dissociation du solide en ions gazeux :

$$MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g) \qquad Eret = \Delta H°$$

Les réactions de dissociation étant endothermiques, Eret est positif (Eret > 0).

Rq: *Certains auteurs définissent* Eret *comme étant l'enthalpie molaire standard de la réaction inverse de la dissociation* ***cad****:* Eret = -ΔH°.

L'énergie réticulaire peut être déterminée par diverses méthodes en particulier:

- La méthode de l'énergie potentielle électrostatique.
- La méthode du cycle de Born-Haber.

III-5-1- Détermination par la méthode électrostatique

Un cristal ionique est formé d'anions et de cations, chaque ion est donc soumis à un champ électrostatique créé par tous les autres ions du réseau. Il possède donc une énergie potentielle d'origine électrostatique.

La formation d'un édifice ionique stable implique un équilibre entre les forces attractives et les forces répulsives. L'énergie de cohésion doit donc tenir compte de deux termes:

i) un terme coulombien (Ep), résultant des interactions entre charges électriques supposées ponctuelles.

ii) un terme électronique (Erep) dû à la répulsion des nuages électroniques des ions.

i) Calcul de Ep

Soient deux charges ponctuelles q1 et q2 distantes de r. La force d'interaction électrostatique est:

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q1q2}{r}$$

L'énergie potentielle d'interaction (ep) entre les deux charges, correspond au travail nécessaire pour amener le deux charges de l'infini à leur distance d'équilibre d dans le cristal:

$$e_p = -\int F\,dr = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1 q_2}{d} = q_1 V_2$$

$V_2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_2}{d}$: potentiel électrostatique crée sur q_1 par la charge q_2 placé à la distance d.

Lorsque q1 et q2 sont de signes opposés, la force coulombienne F est une force attractive, l'énergie potentielle ep est négative: le système est stabilisé car son énergie diminue.

Un cristal étant constitué d'une infinité d'ions, l'énergie potentielle due à l'interaction entre un ion A de charge q1 et tous les autres ions de charge qi situées à la distance di de A est Ep:

$$Ep = q1 (V2 + V3 + \ldots\ldots + Vi + \ldots\ldots + Vn)$$

$$Ep = q1 \sum_{i=2}^{\infty} Vi \qquad \text{Avec} \qquad Vi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{qi}{d}$$

$$Ep = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} q_1 \left(\frac{q_2}{d_2} + \frac{q_3}{d_3} + \ldots\ldots + \frac{q_i}{d_i} + \ldots\ldots + \frac{q_n}{d_n} \right)$$

Application

Soit un composé AB de structure type NaCl. Les ions présent étant A^{z+} et B^{z-}. Les charges nettes des ions sont donc: +ze pour les cations et –ze pour les anions.

Considérons le cation A^{z+} placé au centre du réseau décrit par une maille cubique d'arête a **(fig.III-4),** il est entouré de: 6 anions B^{z-} à la distance d=a/2; 12 cations A^{z+} à la distance $d\sqrt{2}$; 8 anions B^{z-} à la distance $d\sqrt{3}$ et6 cations A^{z+} à la distance 2d…

$$Ep(A) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} ze \left(- \frac{6ze}{d} + \frac{12ze}{d\sqrt{2}} - \frac{8ze}{d\sqrt{3}} + \frac{6ze}{2d} - \ldots \right)$$

$$Ep(A) = - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{z^2e^2}{d} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \ldots \right)$$

Le terme $\left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \ldots \right)$ constitue une série convergente. On l'appelle constante de Madelung (*M*). Elle dépend uniquement de la géométrie du cristal. Sa valeur est la même pour tous les cristaux de même type:

Type de réseau	CsCl	NaCl	ZnS	CaF2
M	1.7627	1.7476	1.6381	5.039

D'où:

$$Ep(A) = - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{z^2e^2}{d} M$$

De la même façon on peut calculer Ep(B). Comme pour les cristaux type NaCl les cations A^{z+} et les anions B^{z-} possèdent exactement le même environnement:

$$Ep(B) = Ep(A) = - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{z^2e^2}{d} M$$

Comme l'interaction entre deux ions figure à la fois dans Ep(A) et dans Ep(B), l'énergie potentielle coulombienne pour le cristal AB est donc:

$$Ep(AB) = \frac{1}{2}\left(Ep(A) + Ep(B)\right) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{z^2e^2}{d}M$$

De façon générale, dans un cristal de formule AxBy, les charges sont différentes: +ze pour le cation et -z'e pour l'anion, l'énergie potentielle coulombienne s'écrit alors:

$$Ep\,(AxBy) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{zz'e^2}{d}M$$

ii) calcul de Erep

Il existe plusieurs modèles pour déterminer l'énergie de répulsion, en particulier :

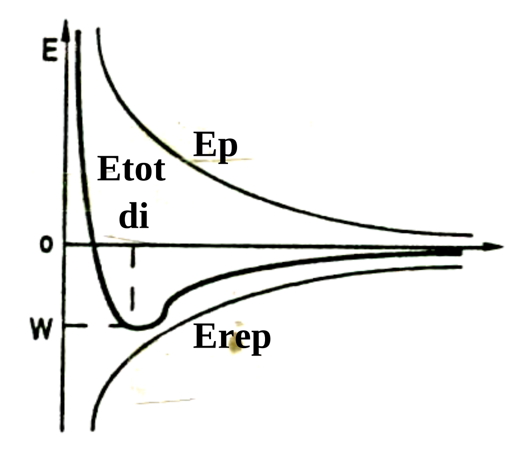
- le modèle de Born-Landé: $Erep = Bd^{-n}$
- le modèle de Born-Mayer: $Erep = Be^{-d/\rho}$

n: constante
B: constante d'intégration
ρ: s'exprime en fonction du coefficient de compressibilité de la structure

Soit Etot l'énergie potentielle totale: Etot = Ep + Erep.

* Avec le modèle de Born-Landé, l'énergie potentielle totale de NaCl s'écrit:

$$Etot = -\frac{e^2 M}{4\pi\varepsilon_0 d} + \frac{B}{d^n}$$



Variation de l'énergie avec la distance d entre deux ions

B peut être éliminé si l'on remarque qu'à l'équilibre cette énergie passe par un minimum quand d→di (di: distance internucléaire équilibre). Donc:

$$\left(\frac{dEtot}{dd}\right)_{d\to di} = \frac{e^2 M}{4\pi\varepsilon_0 di^2} - \frac{nB}{di^{n+1}} = 0$$

d'où: $$B = \frac{e^2 M\, di^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n}$$

En remplaçant B dans l'expression de Etot de NaCl:

$$Etot = -\frac{e^2 M}{4\pi\varepsilon_o di}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Dans les conditions standard de références (P°=1bar, T=298.15K) la valeur de Etot calculée pour une mole, correspond à l'enthalpie de cristallisation (ΔH°cris) du cristal.

$$\Delta H°cris = -\frac{e^2 M N}{4\pi\varepsilon_o di}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

n est le facteur de Born-Landé. Sa valeur dépend de la configuration des gaz rares adoptée par les ions de la structure:

Configuration de l'ion	He	Ne	Ar	Kr	Xe
n	5	7	9	10	12

L'expression de l'enthalpie de cristallisation peut être généralisée pour un cristal formé par des cations A^{z+} et des anions $B^{z'-}$:

$$\Delta H°cris = -\frac{z\, z'\, e^2 M N}{4\pi\varepsilon_o di}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

* Avec le modèle de Born-Mayer un calcul analogue donne:

$$\Delta H°cris = -\frac{z\, z'\, e^2 M N}{4\pi\varepsilon_o di}\left(1 - \frac{\rho}{di}\right)$$

D'où l'énergie réticulaire: **Eret = - ΔH°cris:**

* Relation de Born-Landé: $Eret = \frac{z\, z'\, e^2 M N}{4\pi\varepsilon_o di}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$

* Relation de Born-Mayer: $Eret = \frac{z\, z'\, e^2 M N}{4\pi\varepsilon_o di}\left(1 - \frac{\rho}{di}\right)$

<u>Exemple</u>: NaCl

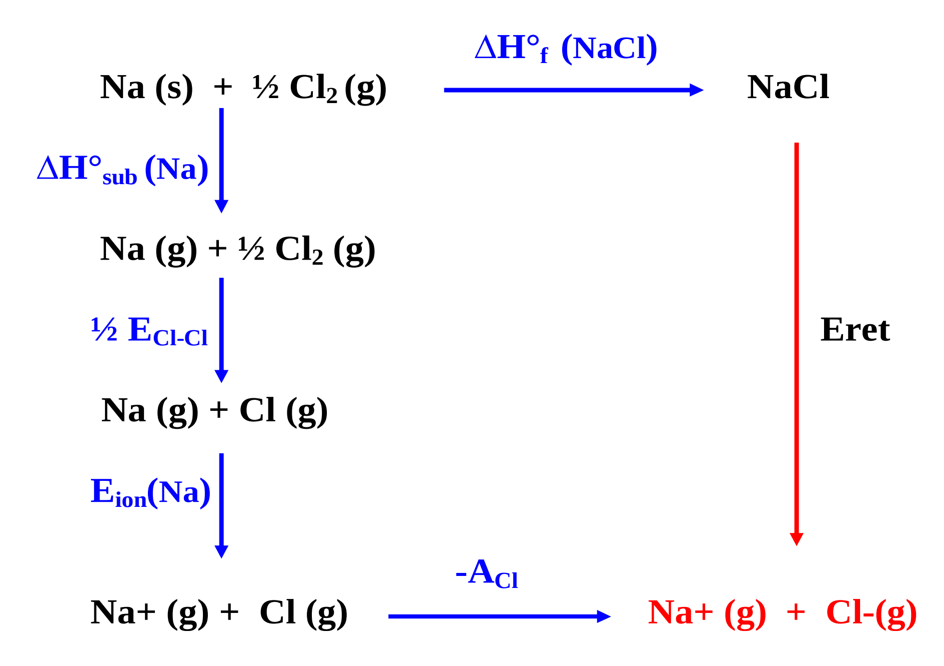
z = z' = 1, M = 1.75, a = 5.638Å ,
di = a/2, e = 1.610^{-19}C
Na^+ a la configuration de Ne et Cl^- celle de Ar: n = (7 + 9)/2 =8

D'où Eret = 753 kj.mol-1

III-5-2-Détermination par la méthode thermodynamique: cycle de Born-Haber

L'énergie réticulaire Eret peut être déterminée en utilisant un cycle thermodynamique, le cycle de Born-Haber.

Exemple: **NaCl** Soit le cycle thermodynamique:



Loi de Hess: $\Delta Hret = - \Delta H°_f(NaCl) + \Delta H°_{sub}(Na) + 1/2\, E_{Cl-Cl} + E_{ion}(Na) - A_{Cl}$

$\Delta H°_f(NaCl)$: enthalpie standard de formation de NaCl= -411kj.mol-1
$\Delta H°_{sub}(Na)$: enthalpie standard de sublimation de Na =109kj.mol-1
E_{Cl-Cl}: énergie de liaison Cl-Cl = 240kj.mol-1
$E_{ion}(Na)$: énergie d'ionisation de Na = 496kj.mol-1
A_{Cl}: affinité électronique de Cl = 348kj.mol-1

D'où ΔHret = 788 kj.mol-1

Tableau III-4: Energie réticulaire de quelques solides ioniques

CsCl	CsBr	CsI	TlCl	TlI
676	654	620	751	709

NaF	NaCl	KCl	CaO	FeO	AgCl
926	786	717	3401	3865	915

ZnO	AgI
3971	889

CaF2	SrF2	SrCl2	BaF2	PbF2
2630	2492	2156	2352	2522

Chapitre IV

CRISTAUX COVALENTS
CRISTAUX MOLECULAIRES

IV-1- Les cristaux covalents

Les cristaux covalents sont des cristaux macromoléculaires dans lesquels les nœuds du réseau sont occupés par des atomes ou des groupements d'atomes. Il n'y a plus ici de molécules définies.

Il existe trois types de cristaux macromoléculaires covalents:
- les macromolécules linéaires ou unidimensionnelles comme par exemple le soufre « mou », $PdCl_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, de nombreux polymères… . Les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène.
- les macromolécules bidimensionnelles ou planes avec des structures en feuillets, par exemple le graphite.
- les macromolécules tridimensionnelles, se développant dans les trois directions de l'espace comme par exemple: le diamant, le silicium, le germanium… .

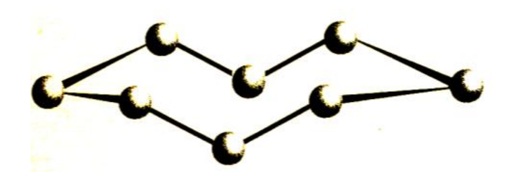
IV-1-1- Exemples de structures unidimensionnelles

Le soufre (Z=16, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) présente plusieurs variétés allotropiques:
- la variété α orthorhombique
- la variété β monoclinique
- la variété hexagonale

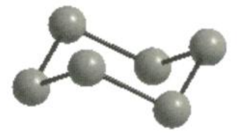
Le soufre est caractérisé par le phénomène de caténation: formation de longues chaînes d'atomes de soufre qui, en se refermant donnent des cycles de 6 à 20 atomes.

Dans les 2 variétés α et β: la molécule du soufre (S_8) est cyclique à 8 atomes S, non plane angles de liaison de 105°.

Dans la variété hexagonale: la molécule (S_6) est cyclique à 6 atomes en conformation chaise.



Molécule S_8 du soufre α et β



Molécule S_6 du soufre hexagonal

Le soufre «mou» est une variété instable formée de chaînes très longues d'atomes de soufre, liées entre elles par des forces de Van der Waals:

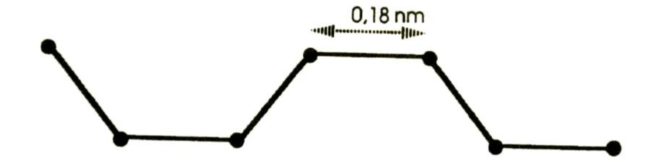


Figure IV-1- Structure en chaînes (S_∞) du soufre «mou»

IV-1-2-Exemple de structure bidimensionnelle: le graphite

Le carbone présente plusieurs variétés allotropiques: les plus célèbres étant le graphite et le diamant.

La variété graphite cristallise dans une structure lamellaire (Figure IV-2), constituée par des feuillets régulièrement espacés. Dans ces feuillets les atomes de carbone sont hybridés sp^2. Ils sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers de côté 1.42 A°.

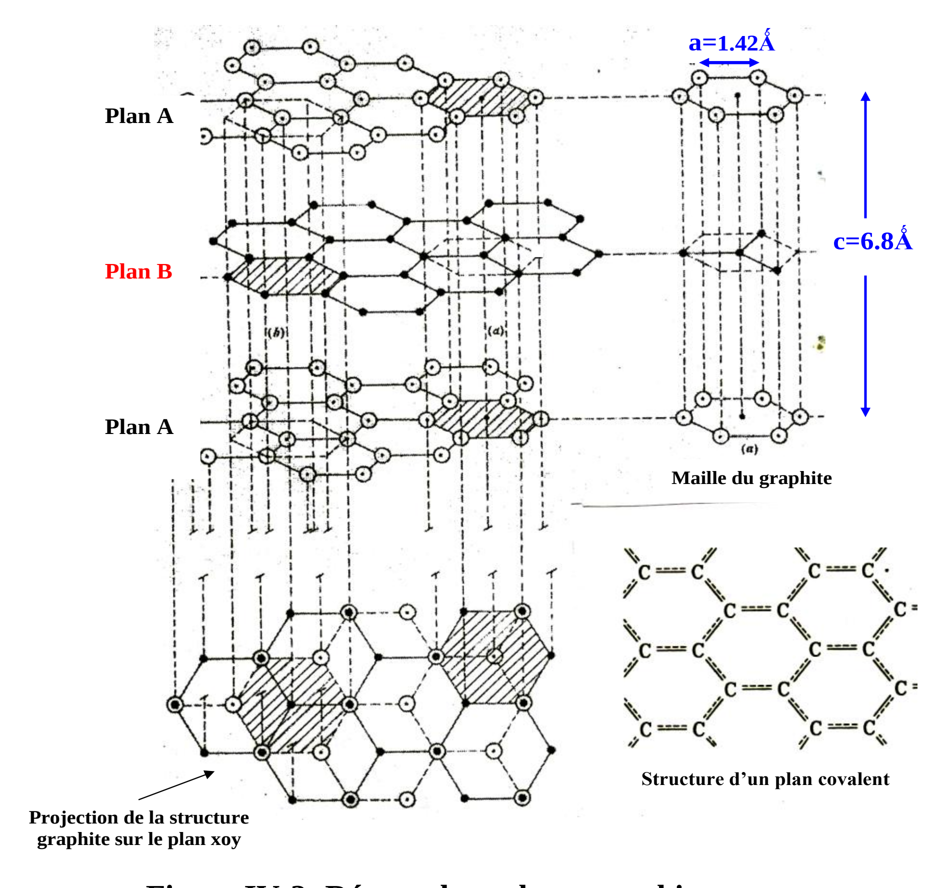


Figure IV-2- Réseau du carbone graphite

Deux feuillets consécutifs sont décalés de telle façon que trois atomes d'un cycle se projettent sur des carbones du plan voisin B; les trois autres atomes se projettent aux centres de trois hexagones voisins (structure de type A-B-A). Il existe aussi une structure avec un double décalage A-B-C-A.

La distance entre deux feuillets est égale à 3.4Ǻ. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de Van der Waals.

La structure du graphite peut aussi être décrite par une maille hexagonale (Figure IV-2) avec les caractéristiques suivantes:

- Paramètres de la maille: a = 1.42 Ǻ et c = 6.8 Ǻ
- Coordinence du carbone = 3: chaque atome de carbone est entouré par 3 atomes situés dans un même plan (hybridation sp^2), l'angle entre deux liaisons C--C est de 120°.

- Multiplicité de la maille: $z = 12 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{3} + 1 = 4$
- Compacité: $C = \dfrac{4 \times 4/3\pi r^3}{3a^2 c \sin 120°} = 0.17$ (avec r = a/2)

Les électrons non hybridés forment une orbitale moléculaire délocalisée sur l'ensemble du feuillet (figure IV-2). Elle confère au graphite une conductivité électrique importante dans le plan du feuillet. La conduction dans une direction perpendiculaire aux feuillets est très faible.

Le graphite est un composé noir et de clivage facile entre plans graphitiques. Sa structure lamellaire à faible interactions entre feuillets, explique sa faible masse volumique (2.22 g/cm3), sa faible dureté, son clivage facile et ses propriétés lubrifiantes.

IV-1-3-Exemple de structure tridimensionnelle: le diamant

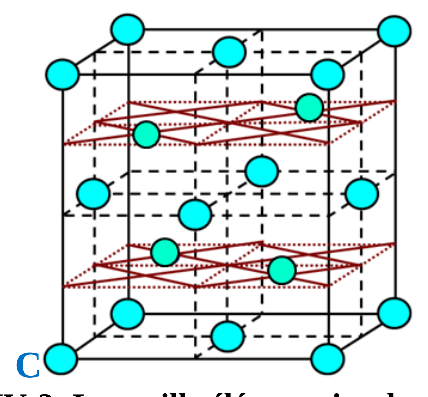


Figure IV-3- La maille élémentaire du diamant

Dans le diamant, tous les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et forme quatre liaisons covalentes localisées. Il n' y a pas d'électrons libres: le diamant est un isolant.

La structure du diamant peut être décrite comme étant un empilement cubique à faces centrées d'atomes de carbone, avec en plus des atomes de carbone dans la moitié des sites tétraédriques en quinconce. C'est une structure identique à celle de ZnS blende dans laquelle les deux espèces chimiques seraient identiques (Figure IV-3).

- Coordinence du carbone: chaque atome de carbone est entouré par quatre autres atomes situés aux sommets d'un tétraèdre (Hybridation sp^3). L'angle entre deux liaisons C-C est égal à 109°28'.
La coordinence 4 tétraédrique est à l'origine d'un réseau tridimensionnel dense.
- Multiplicité de la maille: $n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$

Il y a donc 8 atomes de carbones par maille.
- Compacité:

$$C = \frac{8 \times 4/3\pi r^3}{a^3} = 0.34 \quad (\text{avec } 2r = a\sqrt{3}/4)$$

- La distance entre deux atomes d_{C-C} = 1.54 Å est voisine de celle observée dans les alcanes (liaison σ).

Le diamant est transparent et incolore. Sa structure est à l'origine des propriétés physiques remarquables du diamant: température de fusion très élevée (3600°C); dureté très grande; masse volumique élevée (3.51g/cm3).

Remarque

Le graphite est la variété allotropique stable du carbone dans les conditions standard à 298 K. Par chauffage et sous forte pression, le graphite se transforme en diamant. La transformation se fait vers 2000 K, sous 1500 bars. Elle fournit les diamants industriels.

*** Autres variétés allotropiques du carbone**

De nouvelles variétés allotropiques du carbone à structures originales ont été synthétisées plus récemment.

- Les fullerènes sont des assemblages moléculaires de taille et de compositions diverses (C20, C60, C70…à C540). Ils sont similaires au graphite, avec de feuillets composés d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate.

C60 est le premier fullerène découvert en 1985, il est composé de 12 pentagones et 20 hexagones: sa structure est identique à un ballon de foot.



Le fullerène C60

Structure CFC du fullerène C60

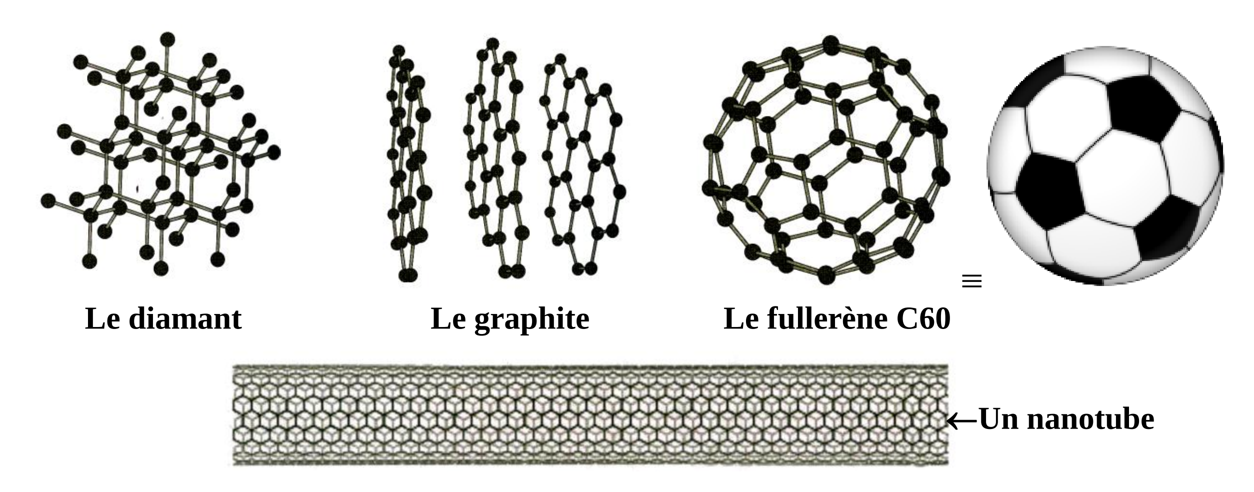


Figure IV-4 - Quatre variétés allotropiques du carbone

- les nanotubes de carbone (nano pour nanométrique) peuvent être décrit comme le reploiement sur eux-mêmes de feuillets graphitiques pour former des tubes infinis. Ces tubes sont linéaires ou hélicoïdaux.

IV-2- Les cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires sont des solides cristallisés dans lesquels les nœuds sont occupés par des atomes (gaz rares) ou des molécules simples (H_2, N_2, O_2, I_2, CO_2…). Les molécules ont la même structure qu'à l'état gazeux. Les liaisons à l'intérieur de ces molécules sont covalentes.

La stabilité du réseau est assurée par des liaisons de Van der Waals ou par des liaisons hydrogène: l'énergie de cohésion du réseau est faible. La température de fusion et l'enthalpie de fusion des cristaux moléculaires sont donc peu élevées.

Les cristaux moléculaires sont des isolants.

IV-2-1- Exemples de cristaux moléculaires à liaisons de Van der Waals

- Ne, Ar, Kr, Xe et O_2 cristallisent dans un réseau CFC.
- CO_2 (neige carbonique) forme un réseau CFC dans lequel les molécules sont orientées suivant les diagonales du cube.
- H_2 et He cristallisent dans le système hexagonal.

IV-2-2- Exemples de cristaux moléculaires à liaisons hydrogène

- Dans le diagramme d'état pression-température de l'eau, 11 variétés stables sont connues. Parmi ces variétés la glace I présente une structure hexagonale: c'est la forme stable dans les conditions normales de température et de pression. La glace III cristallise avec une symétrie cubique: elle se forme vers 0°C à des pressions voisines de 3 10^8 Pa.
- L'ammoniac NH_3 a une structure cubique déformée.

* Structure de la variété cubique de l'eau (glace III)

Dans la structure cubique de la glace III l'oxygène forme un réseau type diamant dans lequel les atomes d'hydrogène se placent entre deux atomes d'oxygène voisins.

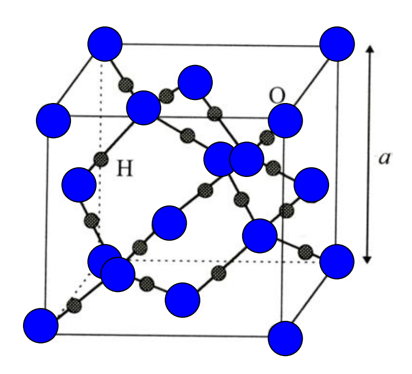


Fig. IV-6- Structure de la variété cubique de H_2O

L'oxygène est hybridé sp^3: Chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre délimité par 4 atomes d'hydrogène.

Chaque atome d'oxygène forme deux liaisons covalentes σ (O-H) et deux liaisons hydrogène (O--H). La cohésion du cristal est assurée par les liaisons hydrogène.

IV-3- Les liaisons intermoléculaires dans les cristaux covalents et dans les cristaux moléculaires

Les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion des cristaux covalents et moléculaires sont dues à des interactions entre atomes ou molécules neutres.

IV-3-1- Les liaisons de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des interactions électrostatiques de type dipôle - dipôle électrique. **Elles sont dues à trois effets différents:**

i) L'effet d'orientation ou **effet Keesom**

Lorsque les molécules possèdent un moment dipolaire permanent (molécules polaires), les dipôles s'orientent de telle façon que leur énergie mutuelle d'interaction soit minimale, c'est l'effet d'orientation.

L'énergie potentielle moyenne d'attraction dite énergie de Keesom est:

$$E_K = -\frac{2}{3kT}\left(\frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon_o}\right)^2\frac{1}{d^6}$$

μ: moment dipolaire de la molécule polaire
d: distance entre les molécules
k: constante de Boltzman
T: température absolue

ii) L'effet d'induction ou **effet Debye**

L'effet d'induction est dû à des interactions entre des molécules polaires et des molécules polaires ou non polaires: le dipôle électrique permanent d'une molécule polaire crée un champ électrique qui déforme le nuage électronique d'une autre molécule polaire ou apolaire voisine: il se forme alors un moment dipolaire induit.

L'énergie d'interaction (énergie de Debye) entre la molécule polaire de moment μ et une molécule voisine de polarisabilité α est :

$$E_D = -\frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\varepsilon_o)^2}\frac{1}{d^6}$$

iii) L'effet de dispersion ou **effet London**

Les électrons d'une molécule sont en mouvement continu: donc à chaque instant la molécule possède un moment dipolaire non nul. Ce moment dipolaire instantané induit un moment dipolaire dans une molécule voisine, ce qui explique l'existence de forces attractives entre molécules neutres non polaires.

L'énergie de dispersion (énergie de London) calculée pour deux particules identiques est:

$$E_L = -\frac{3}{4}\frac{W_I\,\alpha^2}{(4\pi\varepsilon_o)^2}\frac{1}{d^6}$$

W_I : énergie d'ionisation des molécules

L'attraction de Van der Waals E_{Van} est la somme des énergies dues aux trois effets:

$$\mathbf{E_{Van} = E_K + E_D + E_L}$$

Cette énergie d'attraction est diminuée par un terme répulsif E_R dû à la répulsion entre les nuages électroniques des atomes. En toute rigueur l'énergie d'interaction totale est:

$$Etot = E_K + E_D + E_L + E_R \quad \text{avec} \quad E_R = \frac{k'}{d^n}$$

k': constante
d: distance entre les molécules
$n \geq 10$

* Le terme Erep variant en $1/d^n$ ($n \geq 10$) est négligeable devant l'énergie attractive.

Les liaisons de Van der Waals sont faibles par rapport aux autres types de liaisons, mais elles sont toujours présentes dans les composés chimiques solides, liquides ou gaz.

Tableau IV-1- Les trois termes des énergies de liaison Van der Waals de quelques molécules

Molécules	μ (en debye)	Effet d'orientation (ou Keesom) (Kcal/mole)	Effet d'induction (ou Debye) (Kcal/mole)	Effet de dispersion (ou London) (Kcal/mole)	Effet total (Kcal/mole)
Ar	0	0	0	2.03	2.03
HCl	1.03	0.79	0.24	4.02	5.05
NH_3	1.50	3.18	0.37	3.52	7.07
H_2O	1.84	8.69	0.46	2.15	11.30

IV-3-2- La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction de type électrostatique. Elle est énergétiquement faible par rapport aux liaisons covalente et ionique mais plus forte que les liaisons de Van der Waals. Elle peut exister soit entre deux molécules: liaison hydrogène intermoléculaires; soit à l'intérieur d'une même molécule: liaison hydrogène intramoléculaire.

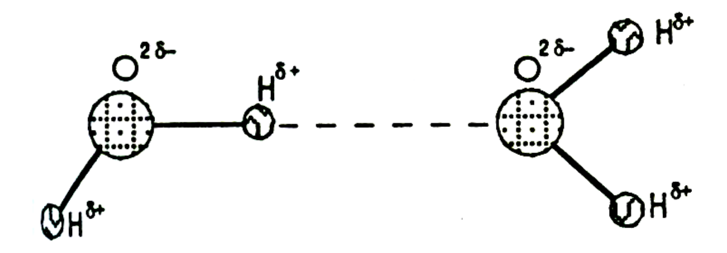
Elle peut se former s'il existe :

- un atome d'hydrogène lié par covalence à un atome A très électronégatif et de petite taille; la liaison A—H est alors polarisée: $A^{\delta-}$—$H^{\delta+}$.
- un atome B porteur d'au moins un doublet non liant.

Les trois atomes sont alors alignés: A—H---|B.

La liaison hydrogène H-----|B est plus longue que la liaison H—B covalente. Son énergie est plus faible.

Exemple : Liaison hydrogène dans l'eau



-Pour la liaison σ: $d_{O\text{-}H}$ = 1Å et E_{cov} = 460 KJ/mole.
-Pour la liaison Hydrogène: $d_{O\text{--}H}$ = 1.8Å et E_h = 24 KJ/mole.